ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1902.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

7

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXV.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

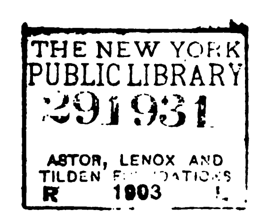
Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1902


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
291931
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1903 L

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE LIBRE PAR L'URINE NORMALE;

PAR M. BERTHELOT.

Les relations qui existent entre l'oxygène *libre* et les différents liquides de l'économie n'ont guère été étudiées jusqu'ici que pour le sang, la plupart de ces liquides étant difficilement susceptibles d'être recueillis en quantités notables et dans des conditions où ils ne soient pas soumis à l'action prolongée de l'air ambiant. J'ai été amené à examiner ces relations pour le liquide physiologique le plus abondant après le sang et le plus facile à recueillir dans des conditions diverses : je veux parler de l'urine; et j'ai reconnu qu'elle absorbe à froid l'oxygène libre dans son état normal, c'est-à-dire qu'elle constitue un *milieu réducteur,* circonstance susceptible d'importantes conséquences physiologiques et pathologiques.

Je me suis attaché principalement à l'étude des gaz contenus dans l'urine, ou absorbables par elle. Mais il m'a paru nécessaire d'y déterminer également les carbonates, l'urée et le titre acide : j'y joindrai la densité, pour définir l'urine plus complètement.

J'exposerai d'abord les méthodes que j'ai employées dans ces analyses, principalement pour l'étude des gaz; puis je donnerai le Tableau de mes analyses et j'en déduirai certaines conséquences.

MÉTHODES D'ANALYSE.

Les données numériques qui suivent ont été rapportées à 1 litre d'urine. Les analyses ont été exécutées sur des quantités d'urine voisines de 50^{cm^3} à 100^{cm^3}, pour les dosages de gaz. Les volumes gazeux sont rapportés à la pression de $0^m,76$ et à la température de 20°.

L'urée est calculée comme à l'ordinaire, d'après le volume d'azote dégagé par la réaction de l'hypobromite de soude.

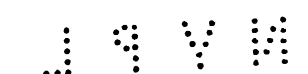
Le titre acide a été déterminé par le virage de la phtaléine. Le poids indiqué est celui de l'acide sulfurique, SO^4H^2, qui neutraliserait chimiquement, c'est-à-dire suivant les rapports équivalents, la même quantité de potasse que les acides de l'urée.

La nature de ces acides donnera lieu à une discussion spéciale, que je crois devoir réserver pour un Mémoire séparé. Quant à l'extraction et à l'analyse des gaz, elles vont être l'objet de développements particuliers, applicables à l'étude des autres liquides organiques.

Méthode. — La méthode que j'ai employée pour l'extraction des gaz de l'urine est la même que j'ai mise en œuvre précédemment dans mes recherches relatives à l'action de l'oxygène sur le vin (1) et sur l'essence de térébenthine (2). Elle consiste, en principe, à opérer à froid sur le mercure. Je déplace les gaz dissous dans le liquide, en l'agitant avec un autre gaz (acide carbonique ou azote, suivant les cas); puis en analysant rigoureusement le mélange obtenu. On extrait ainsi, d'une part, l'oxygène et l'azote dissous, au moyen du gaz acide carbonique;

D'autre part, le gaz carbonique simplement dissous, au moyen de l'azote. L'azote sert aussi à extraire l'acide

(1) *Chimie végétale et agricole,* t. IV, p. 386.
(2) *Ibid.,* t. III, p. 492 et suiv.



carbonique combiné, après addition d'acide sulfurique, etc.

J'ai préféré cette méthode de déplacement à l'emploi de la pompe à mercure, parce qu'elle évite l'existence des espaces nuisibles, retenant de petites quantités de gaz, ainsi que le contact prolongé des liquides avec l'air de ces espaces. On sait combien ce contact est difficile à éviter complètement; surtout si l'on opère à la température ordinaire, sans recourir à l'échauffement des liquides.

Entrons dans les détails, destinés à préciser les applications de la méthode :

1. L'urine est d'abord, au moment même de son émission, recueillie dans des flacons de 50^{cm^3} à 100^{cm^3}, par exemple. On l'y recueille au moyen d'entonnoirs plongeant jusqu'au fond des flacons et dans lesquels elle est émise; le jet étant projeté directement par la tubulure de l'entonnoir, en évitant avec soin de le briser ou de l'étaler au contact de la partie évasée; chaque flacon doit être rempli aussitôt et exactement, y compris sa propre tubulure. Dès qu'il est plein, on le ferme avec son bouchon à l'émeri, sans y laisser aucune bulle de gaz.

En opérant ainsi, le liquide n'est en contact avec l'air que pendant un temps très court et sur des surfaces limitées; de façon à prévenir presque complètement les échanges entre les gaz dissous et l'atmosphère ambiant. Des essais préalables ont permis de vérifier d'ailleurs que l'absorption de l'oxygène par l'urine n'a pas lieu d'une façon sensible dans ces conditions; cette absorption étant notablement plus lente que la récolte même du liquide : il suffit dès lors que son contact avec l'atmosphère ambiante ne soit pas trop prolongé.

On aurait pu, à la rigueur, émettre l'urine à l'aide d'une sonde, pourvue d'un robinet communiquant avec un ballon, où le vide aurait été pratiqué à l'avance : mais ce mode d'émission est pénible pour l'opérateur et fort difficile à régler. En outre, et ceci est essentiel, d'après quelques tâtonnements acompagnés d'analyses, ce procédé n'a pas

paru offrir d'avantages sérieux, tandis que les difficultés d'exécution sont beaucoup plus grandes. Mais il convient d'observer avec rigueur les précautions définies plus haut.

2. L'urine, ainsi emmagasinée, est employée aussitôt, avec le moins de retards possible, afin de prévenir les réactions ultérieures dont elle est susceptible. Je ferai observer d'ailleurs qu'elle ne doit pas non plus être chauffée au cours des analyses, la chaleur étant capable de déterminer, ou d'accélérer les réactions chimiques entre l'oxygène dissous et les composants de l'urine. L'échauffement présente d'ailleurs cet inconvénient de dissocier plus ou moins complètement les bicarbonates qui peuvent exister dans l'urine.

Les urines étudiées dans le présent travail étaient saines. Elles offraient toutes l'odeur un peu aromatique bien connue et la coloration normale (plus ou moins intense). Ces urines pouvaient être conservées en vases clos et complètement remplis, sans addition d'aucun antiseptique, pendant 24 heures et plus; sans qu'il s'y produisît aucune altération apparente, ni dans l'odeur, ni dans le titre acide, ni dans la dose d'acide carbonique dissous. Elles étaient transparentes au moment de l'émission et se troublaient peu à peu, en fournissant, par refroidissement, un léger dépôt, soluble d'ailleurs dans quelques gouttes d'acide acétique étendu (phosphates et carbonates). Ce dépôt se produisait même dans l'urine conservée dans un vase complètement rempli et clos.

Les liqueurs acidifiées par l'acide acétique laissaient déposer, au bout de quelques heures, des cristaux d'acide urique. Ni sucre, ni albumine.

3. *Oxygène et azote dissous.* — On dispose sur la cuve à mercure une grosse éprouvette graduée, jaugeant 250^{cm^3} à 300^{cm^3}. On la remplit exactement de mercure et l'on y fait passer directement, sans aucun contact avec l'air, l'urine contenue dans l'un des flacons précédents; on mesure le volume liquide ainsi introduit.

D'autre part, on mesure dans une autre éprouvette un volume de gaz acide carbonique pur, à peu près double de celui du liquide.

4. Cet acide carbonique avait été recueilli à l'avance sur le mercure, dans des flacons purgés suivant mes procédés ordinaires. A cet effet, le flacon sera rempli de mercure; on y introduira d'abord un quart environ de son volume du gaz carbonique, destiné à balayer les petites bulles d'air qui auraient pu y subsister; puis ce gaz est évacué, toujours sous le mercure. On le remplit alors avec l'acide carbonique, dégagé par un appareil convenable et dont on a vérifié la pureté absolue; c'est-à-dire l'aptitude à être absorbé, à quelques cent-millièmes près, par un fragment de potasse solide, préalablement humectée afin de la débarrasser de l'air adhérent. On peut aussi employer quelques centimètres cubes de potasse, prise à l'état de dissolution sirupeuse.

5. La pureté du gaz carbonique étant ainsi vérifiée, on en mesure 100^{cm^3} à 150^{cm^3}, comme il vient d'être dit; on en introduit une première fraction dans l'éprouvette qui renferme l'urine; on secoue le tout fortement et à plusieurs reprises : ce qui détermine une certaine absorption.

Cette opération peut se faire dans l'éprouvette même. Mais on peut également la pratiquer en faisant passer le tout, gaz et liquide, dans un flacon plein de mercure; ce qui rend l'agitation plus facile.

On ajoute alors une nouvelle dose de gaz carbonique et l'on secoue de nouveau, jusqu'à ce que les volumes du liquide et du gaz non absorbé demeurent à peu près égaux.

La mesure du gaz carbonique non employé fournit, par différence, le volume de ce gaz mis en œuvre.

A ce moment, on sépare à l'aide d'une pipette à gaz, ou par tout autre procédé de transvasement convenable, les gaz non dissous, demeurés en présence du liquide, et on les met à part : ils renferment, en même temps que l'excès

d'acide carbonique, la majeure partie de l'azote et de l'oxygène primitivement dissous dans l'urine.

Cela fait, on introduit dans le vase qui contient le liquide (éprouvette ou flacon) un nouveau volume d'acide carbonique, et l'on secoue de nouveau; en s'arrangeant encore pour qu'à la fin de cette nouvelle série de manipulations les volumes du liquide et du gaz soient à peu près égaux. Puis on sépare le liquide et le gaz, à l'aide d'une pipette à gaz, ou autrement.

A ce moment, la presque totalité des gaz peu solubles, azote et oxygène, se trouve extraite du liquide.

6. Soit, par exemple, pour fixer les idées à cet égard, l'azote dissous dans l'eau, à la température de 20°, sous la pression normale, 1^{l} d'eau dissoudra 14^{cm^3}, la solubilité étant dès lors $\frac{1}{n} = \frac{1}{70}$.

Ce litre d'eau, saturé d'azote, étant mis en présence d'un espace vide (ou rempli d'un autre gaz) égal à son propre volume, c'est-à-dire à 1 litre, d'après la loi de Dalton, il s'y dégagera les $\frac{69}{70}$ de l'azote; $\frac{1}{70}$ seulement, c'est-à-dire $0^{cm^3},2$, d'azote demeurant dissous; toujours sous la pression normale et à 20°.

Si l'on répète une seconde fois cette opération, l'azote demeuré dissous représentera seulement $0^{cm^3},003$. On voit que les deux traitements par le gaz carbonique, signalés plus haut, dégagent la presque totalité de l'azote, et même un seul traitement nous conduit à peu près aux limites d'erreur des volumes mesurables.

Pour appliquer les mêmes calculs à l'oxygène, il suffira de remarquer que la solubilité de ce gaz dans l'eau est sensiblement double de celle de l'azote.

Observons enfin que les échantillons d'urine mis en œuvre peuvent être assimilés d'une manière générale à l'eau; du moins au point de vue des solubilités proprement dites de l'azote et de l'oxygène; ces urines ne renfermant que quelques centièmes de matières dissoutes.

7. Ces données étant acquises, la détermination de l'azote et de l'oxygène dissous est facile. Il suffit, en effet, de prendre les gaz séparés du liquide et de les traiter par une dissolution sirupeuse de potasse, additionnée de cylindres de potasse solide préalablement humectés. L'acide carbonique est absorbé. Le résidu gazeux (resaturé spécialement de vapeur d'eau) est mesuré. Puis on le traite par une solution concentrée d'acide pyrogallique, avec addition de potasse; ce qui absorbe l'oxygène libre. On mesure de nouveau, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau. Le résidu est de l'azote et la différence des deux mesures représente l'oxygène. Avec l'urine fraîche, cette différence est nulle.

8. *Acide carbonique dissous.* — Voyons maintenant comment on dose l'acide carbonique libre et l'acide carbonique des carbonates, qui peuvent exister dans l'urine.

Plusieurs procédés peuvent être employés à cet effet. Observons au préalable que l'on doit envisager deux cas limites : celui de l'acide carbonique pur, dissous dans l'eau, ou dans une liqueur renfermant seulement de petites quantités de sels non décomposables par cet acide; et le cas de l'acide carbonique combiné aux bases alcalines, sous forme de carbonate neutre proprement dit, tel que CO^3Na^2, dans lequel le rapport $\frac{CO^2}{Na^2O} = 1$.

Entre ces deux limites viennent se placer les liqueurs où le rapport entre les alcalis et l'acide carbonique $\frac{CO^2}{Na^2O}$ surpasse l'unité : $CO^2 > Na^2O$, jusqu'à atteindre celui des bicarbonates $\frac{CO^2}{Na^2O} = 2$, et même à le surpasser : $\frac{CO^2}{Na\,O^2} > 2$; ce qui comporte une certaine dose d'acide carbonique excédante.

En présence d'un gaz inerte, l'azote par exemple, la dissolution du gaz carbonique dans l'eau pure, ou dans un liquide assimilable à l'eau, sera déplacée suivant la loi ordinaire. C'est-à-dire que, si l'on envisage un système final

(après agitation et saturation) tel que les volumes du gaz et du liquide soient égaux, il y aura partage à peu près égal à la température de 15°, l'eau retenant la moitié du gaz carbonique initial et l'espace supérieur l'autre moitié.

A 20°, les $\frac{11}{20}$ du gaz carbonique environ se dégageront, les $\frac{9}{20}$ demeurant dissous, d'après les coefficients connus de solubilité de ce gaz.

Si donc l'on sépare la portion gazeuse du système et si on la remplace par un nouveau volume d'azote vis-à-vis du liquide, en opérant de telle façon qu'après saturation il y ait encore égalité entre le volume du liquide et celui de l'espace vide, cette fois le liquide ne conservera plus à 15° que le quart environ de l'acide carbonique initial en dissolution.

Après n traitements, il restera la fraction $\frac{1}{2^n}$ du volume de l'acide carbonique initial en dissolution.

Au lieu d'agiter la dissolution avec l'azote, au sein des flacons, sur la cuve à mercure, on peut faire circuler un courant de ce gaz à travers le liquide, sans recourir au mercure; dans ces conditions, l'acide carbonique sera entraîné suivant une progression facile à définir d'une manière générale, suivant le nombre de bulles et le rapport entre le volume de chaque bulle et le volume total du liquide.

Dans tous les cas, l'acide carbonique contenu dans les gaz (préalablement desséchés) sera recueilli dans un tube de Liebig contenant de la potasse et pesé.

En fait, j'ai eu recours à ce dernier procédé dans mes *Recherches sur l'acide carbonique contenu dans les végétaux* (*Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 303). Mais, dans le cas de l'urine, j'ai préféré avoir recours à l'emploi de volumes limités d'azote, en opérant sur la cuve à mercure.

Deux opérations successives ayant été faites, on a déterminé dans le gaz extrait au cours des deux opérations faites avec l'azote le volume du gaz carbonique; puis on

a calculé le volume minime demeuré dissous, d'après le rapport mesuré entre le volume du liquide et celui du dernier espace gazeux avec lequel il avait été agité; en tenant compte, bien entendu, de la température et du coefficient de solubilité correspondant pour l'acide carbonique.

Si l'urine était exempte de carbonates, cette détermination serait absolument exacte. Sinon, il devient nécessaire de tenir compte de l'acide carbonique combiné. A cet effet, il suffit d'ajouter à l'urine quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ou d'acide sulfurique, en opérant sur le mercure, bien entendu; puis de soumettre la liqueur aux traitements par l'azote définis plus haut : ce qui fournira l'acide carbonique total, tant libre que combiné au début.

La différence entre la valeur ainsi obtenue et celle obtenue par les premiers essais (sans acide chlorhydrique) donne l'acide carbonique libre contenu au début dans l'urine, ou plus exactement l'acide carbonique déplaçable par un gaz étranger, — ce qui peut comprendre, suivant les cas, à la fois le gaz réellement libre et quelque proportion de l'excès d'acide carbonique compris entre la composition des bicarbonates proprement dits (dissociables en partie par dilution) et celle des carbonates neutres.

Tels sont les procédés que j'ai mis en œuvre pour doser l'acide carbonique dans l'urine.

9. *Oxygène libre absorbable par l'urine.* — L'expérience m'ayant prouvé que l'urine fraîche et qui n'a pas subi le contact prolongé de l'air est susceptible d'absorber à froid l'oxygène libre, j'ai dû mesurer cette absorption et chercher jusqu'à quel point elle est distincte d'une solubilité purement physique.

En d'autres termes, l'urine absorbe-t-elle l'oxygène par simple dissolution, comme pourrait le faire de l'eau pure, purgée préalablement de ce gaz par une ébullition conve-

nable; la dissolution étant réversible, c'est-à-dire l'oxygène ainsi absorbé étant susceptible d'être redégagé en totalité par l'action du vide ou par le contact d'un gaz inerte?

Ou bien tout ou partie de cet oxygène demeure-t-il engagé dans des combinaisons définitives, celles-ci se formant soit immédiatement, soit sous l'influence du temps?

Je ne parlerai en ce moment que des procédés propres à étudier de semblables questions.

En premier lieu, un volume connu d'urine étant introduit dans une éprouvette graduée sur le mercure, on ajoute dans l'éprouvette un volume exactement mesuré d'oxygène (saturé de vapeur d'eau); on agite vivement et pendant un certain temps. Puis on mesure l'absorption. On répète l'agitation et les mesures à plusieurs reprises. On met fin à l'expérience au bout de vingt-quatre heures.

A ce moment, le liquide demeure *physiquement* saturé d'oxygène, pourvu que l'on ait eu soin de laisser en présence une dose notable de ce corps à l'état gazeux. L'excédent de volume absorbé, s'il y en a, représente l'oxygène *chimiquement combiné*. J'ai pris soin d'ailleurs de contrôler le résultat, en séparant le liquide de l'atmosphère d'oxygène qui le surmonte et en extrayant aussitôt d'une fraction connue de ce liquide l'oxygène purement dissous, par les méthodes indiquées plus haut; à la condition bien entendu d'opérer cette extraction dans un intervalle de temps assez court pour que le progrès de la combinaison chimique ne fasse pas disparaître une partie de l'oxygène dissous. La chose est praticable, à cause de la lenteur relative de cette combinaison.

En définitive, on connait donc par là quel est le volume de l'oxygène dissous physiquement et quel est le volume de l'oxygène combiné chimiquement. En fait, je le répète, ce dernier varie peu à peu avec le temps et la température, et l'examen de ses variations pourrait former l'objet d'une étude spéciale.

Conclusions. — 1° Les urines examinées ont toutes absorbé l'oxygène libre, et cela en dose supérieure à celle de la solubilité de l'oxygène dans l'eau pure. En effet, cette proportion, étant données les conditions des expériences, se serait élevée dans mes essais, d'après le calcul de solubilité dans l'eau pure, à 22^{cm^3} dissous physiquement dans un litre d'urine.

Or on a vérifié l'exactitude de ce résultat sur l'un des échantillons, en y déplaçant l'oxygène demeuré en simple dissolution au bout de 24 heures, par la méthode indiquée plus haut.

Ceci étant établi, on voit que dans l'expérience I, il y avait dès lors $42 - 22 = 20^{cm^3}$; soit 28^{mg} entrés au cours de cette expérience, c'est-à-dire en 24 heures, en combinaison avec les principes immédiats de l'urine.

Dans l'expérience II, on a $41 - 22 = 19^{cm^3}$; c'est-à-dire 26^{mg} d'oxygène entrés en combinaison.

Dans l'expérience III, on a $30 - 22 = 8^{cm^3}$; c'est-à-dire 11^{mg} d'oxygène entrés en combinaison.

L'urine constitue donc un liquide réducteur; bien qu'elle ait été sécrétée par les reins aux dépens du sang artériel, dans lequel l'oxygène prédominait.

Elle se comporte à cet égard comme la plupart des tissus de l'économie; avec cette différence que les tissus préexistent au sang artériel, qui arrive en contact avec eux, et auquel ils enlèvent une portion de son oxygène disponible; tandis que l'urine, au contraire, est extraite du sang lui-même.

Ce résultat seul suffirait à établir que la sécrétion de l'urine par les reins n'est pas un phénomène purement physique d'endosmose, mais qu'elle représente une véritable opération chimique.

Ainsi l'absorption de la dose d'oxygène observée dans mes expériences, en excès par rapport à la simple solubilité, est un phénomène chimique.

Elle n'est pas d'ailleurs attribuable à des agents microbiens, tels que ceux qui produisent la fermentation acé-

tique; ces microbes n'apparaissant pas au sein des liquides normaux sur lesquels j'ai opéré.

Maintenant, l'oxydation de l'urine se produit-elle avec le concours d'agents intermédiaires entre l'oxygène libre et les autres principes immédiats, à la façon de l'essence de térébenthine oxydée, ou des oxydases (1)? C'est là une question réservée à un examen ultérieur.

Cependant, les analyses précédentes jettent déjà quelque jour sur la nature des produits d'une semblable oxydation. En effet, les chiffres des deux dernières colonnes du Tableau montrent que l'oxygène absorbé par les urines précédentes n'en a modifié ni le titre acide, ni la dose d'urée. Dans l'expérience III, la dose d'acide carbonique dissous n'a pas été davantage modifiée.

Ce sont là des résultats analogues à ceux qui auraient été obtenus sur diverses matières colorantes, régénérables par l'oxygène dans un milieu réducteur : l'indigo bleu, par exemple, régénéré de l'indigo blanc. On peut citer à l'appui le fait suivant : dans certains cas, l'urine émise après les repas est presque incolore. Mais elle jaunit peu à peu au contact de l'air, et ce phénomène est accompagné par une absorption d'oxygène.

Ces observations distinguent l'oxydation des principes de l'urine par l'oxygène libre des oxydations qui transforment les alcools et les aldéhydes en acides. En effet, pour prendre un exemple, chaque gramme d'oxygène absorbé par un aldéhyde accroît de $2^g,2$ le titre acide (évalué en acide chlorhydrique). Une absorption de 28^{mg} d'oxygène, produisant une réaction de ce genre, porterait donc le titre acide de l'échantillon I de $0^g,630$ à $0^g,650$; celui de l'échantillon II aurait dû être porté de $0^g,382$ à $0^g,404$: ce sont là des différences très appréciables à nos analyses.

(1) *Voir* ma *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 469.

Observons encore que les résultats obtenus avec l'oxygène libre ne sauraient être assimilés, au point de vue physiologique, avec ceux d'un composé minéral oxydant, tel que le permanganate de potasse ou l'acide chromique, lequel détermine des actions caustiques beaucoup plus profondes.

Il est une autre conséquence des analyses qui mérite d'être mise en évidence. C'est l'absence de l'oxygène libre, à l'état de simple dissolution, dans l'urine inaltérée, telle qu'elle sort de l'économie; absence constatée par les expériences précédentes. En effet, dans les cas exceptionnels où une urine contiendrait à ce moment de l'oxygène simplement dissous, on devrait en conclure que cet oxygène aurait déjà épuisé son aptitude à se combiner très rapidement avec les principes immédiats de l'urine; le groupe des principes directement oxydables que renferme l'urine ordinaire ne subsisterait plus dans une semblable urine.

Je n'ignore pas que les analyses des auteurs, signalées dans le *Traité de Chimie physiologique* de M. A. Gautier, par exemple, indiqueraient la présence de l'oxygène dans l'urine, en faible dose, à la vérité ($0^{cm^3},2$ à $0^{cm^3},8$). Mais ces proportions d'oxygène préexistant sont inconciliables avec l'aptitude de l'urine normale à entrer en combinaison avec l'oxygène libre, aptitude qui aurait dû nécessairement s'exercer dans l'économie avant son émission; elles me paraissent attribuables à un séjour trop prolongé du liquide au contact de l'air, et peut-être aussi à un épuisement incomplet par la pompe à mercure des gaz initiaux contenus dans l'appareil.

2° Si elles ne contiennent pas d'oxygène libre, par contre les urines examinées renferment, par litre, des doses d'azote voisines du volume de 14^{cm^3}, qui répondrait à la saturation normale d'un litre d'eau pure, dans les conditions des expériences. Ce fait pouvait être prévu, d'ailleurs, l'eau formant la presque totalité de ce liquide.

» 3° Les urines examinées contenaient de l'acide carbonique simplement dissous, entre 28^{cm^3} et 84^{cm^3}.

En ce qui touche les carbonates, leur détermination a été faite seulement sur l'échantillon III, lequel a dégagé 24^{cm^3} de plus par l'addition d'un acide : ce qui répond aux bicarbonates, attendu qu'il y avait un excès notable d'acide carbonique libre avant cette addition.

Ces valeurs, d'ailleurs, sont comprises dans les mêmes limites observées par Planer (44^{cm^3} à 100^{cm^3}) et par Wurster et Schmidt (50^{cm^3} déplaçables d'abord par un courant d'air et 50^{cm^3} de plus par l'addition d'un acide).

De telles variations correspondent à celles des phénomènes physiologiques accomplis dans l'organisme, lors de la sécrétion de l'urine. En tout cas, la dose d'acide carbonique soit libre, soit combiné, contenue dans ces urines est bien plus faible que celle qui répondrait à un liquide aqueux simplement saturé de ce gaz (900^{cm^3} environ à 20°).

On a vu dans le Tableau que la proportion d'acide carbonique libre n'avait pas été modifiée sensiblement par l'absorption de l'oxygène dans l'échantillon III. C'est là un résultat que l'on aurait pu prévoir, d'ailleurs, d'après l'identité des dosages acidimétriques I et II, avant et après la réaction de l'oxygène. En effet, les dosages à la phtaléine comprennent les divers acides libres et sels acides de l'urine, et parmi eux l'acide carbonique en excès sur les bicarbonates.

Les oxydations ainsi accomplies par l'oxygène libre, aux dépens des principes immédiats de l'urine, se distinguent par là des oxydations accomplies dans l'épaisseur des tissus, et spécialement de celles qui ont lieu dans le sang qui traverse le réseau capillaire des divers organes, en passant de l'état de sang artériel à l'état de sang veineux. En effet, dans le cours de cette circulation, le sang fabrique une certaine dose d'acide carbonique et divers acides organiques.

On a discuté et l'on discute encore la question de savoir si une portion au moins de l'acide urique éliminé par les

reins n'est pas produite dans le tissu même de cet organe. En tout cas, il est probable qu'il en est ainsi pour quelques-uns des acides organiques qui passent dans l'urine. Or ces derniers acides sont réputés nécessaires, — avec le secours d'un excès d'acide carbonique également engendré dans le sang, — pour amener le phosphate de soude bibasique à réaction alcaline, tel qu'il est contenu dans le sang à l'état de phosphate monobasique possédant une réaction acide, tel qu'il peut être contenu dans l'urine.

La même influence acidifiante de l'oxygène serait indispensable, si l'on attribuait, comme certains auteurs l'ont fait aussi, l'apparition de ce phosphate monobasique à l'oxydation d'un acide phosphorique conjugué ; c'est-à-dire dans lequel la molécule d'acide phosphorique serait en partie neutralisée au sein de l'organisme, non par une base minérale, mais par la molécule d'un alcool ou un corps amidé : l'oxygène séparerait ces composés de l'acide phosphorique, en changeant, par exemple, l'alcool en question en aldéhyde ou en acétone.

La variation d'acidité qui se produit lorsque l'urine est isolée dans le rein par osmose des autres matériaux constitutifs du sang, répondrait dès lors à une action différente de celle en vertu de laquelle l'oxygène libre engendre les principes acidifiables existant dans le sang, avant son passage dans le réseau capillaire du rein : soit que ce dernier ordre de principes oxydables ait été entièrement détruit pendant la traversée, soit que ces mêmes principes oxydables non détruits appartiennent à la catégorie des principes colloïdaux, et non dialysables, que renferme le sang.

Dès lors, il semble que ce soit seulement dans des circonstances exceptionnelles que certains principes acidifiables par l'oxygène libre, et introduits dans l'économie par l'estomac, l'intestin, ou par toute autre voie, se trouvent éliminés par le rein et passent inaltérés dans l'urine.

Des désordres pathologiques plus ou moins graves

pourraient en résulter, comme le montre, par exemple, l'ingestion du phosphore et son passage dans l'urine elle-même. Mais il suffira de signaler cet ordre de considérations, sans y insister davantage.

REMARQUES SUR L'ACIDITÉ DE L'URINE;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que l'urine, en son état normal, est le plus souvent acide, bien qu'elle puisse acquérir une réaction alcaline dans différentes conditions : notamment lorsque l'homme ingère du bicarbonate de soude, ou les sels alcalins formés par les acides organiques, sels transformables dans le corps en bicarbonates sous l'influence de l'oxygène.

Mais la mesure du degré de cette acidité de l'urine varie suivant les procédés mis en œuvre pour la déterminer.

Sans remonter jusqu'aux anciennes observations de Liebig, je rappellerai notamment les recherches plus récentes de Maly et les Mémoires qui suivent :

Bull. Soc. Chim., t. XIX, p. 655; 1898 : LEPIERRE, *Détermination de l'acidité;*

DENIGÈS, *A propos du Mémoire de M. Lepierre, Idem,* t. XIX, p. 820; LEPINOIS, *Idem,* t. XIX, p. 822;

Les Communications faites au Congrès international de Moscou, en avril 1897, par BERLIOZ, LEPINOIS et MICHEL, et la Bibliographie (d'ailleurs incomplète) qui termine ce Mémoire;

Le *Journal de Pharmacie et de Chimie,* LEPINOIS, t. III, p. 8, 1896; JOULIE, *Acidité des urines, Idem,* t. VII, p. 116, 1898.

L'Acidité urinaire et son dosage; par le Dr JÉGOU, 1901.

Contribution à la séméiologie des maladies; par GAUTRELET, 1901.

Les travaux faits en Allemagne, n'ont été ni moins nombreux ni moins intéressants.

Voir d'abord : *Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie* von GLASER, 1901, et plus spécialement un Mémoire du Dr OTTO NÆGELI, de Zurich, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. XXX, p. 313 (septembre 1900). On y trouve, en même temps que les travaux de l'auteur, l'indication des recherches de FREUND et TOPFER, de MALY, de LIEBLEIN, de JÆGER, d'OLIVIERO, de STROBEL et autres savants.

Je ferai seulement remarquer que cet auteur attribue par erreur à M. Lieblein la découverte de la formation des phosphates terreux renfermant plus de trois équivalents de base. Elle a été consignée bien des années auparavant dans mes études méthodiques sur la neutralisation des phosphates (*Annales de Chimie,* 5e série, t. IX, p. 33; 1876; 6e série, t. VI, p. 506; 1885; 6e série, t. XI, p. 355; 1887): M. Lieblein s'y était référé dans ses premières publications (*Z. f. phys. Ch.*, t. XX, p. 58 et 63).

Une certaine confusion régnant sur cette question de l'acidité de l'urine dans les études urologiques, il me paraît utile d'entrer dans quelques détails, pour mieux préciser les procédés employés et leur signification.

Ces procédés sont fondés pour la plupart sur l'emploi de colorants divers, réputés susceptibles d'annoncer le terme de la neutralisation. Or ce terme, défini à un point de vue chimique rigoureux, ne saurait être que le terme où il existe un rapport exact entre le poids moléculaire des acides et le poids moléculaire des bases qui les saturent.

Ajoutons encore que les colorants ont été employés tantôt directement, tantôt à la suite de l'emploi de certains réactifs, tels que les chlorures terreux, destinés à précipiter les phosphates et autres sels insolubles;

Ou bien les sucrates de chaux;

Ou bien encore des mélanges plus complexes (iodates et iodures associés, etc.).

J'écarterai d'abord toutes additions de ce genre, les réactions qu'elles produisent n'ayant pas la signification précise ou assurée qui leur a été attribuée par hypothèse ; elles comportent, en ce qui touche la présence des phosphates notamment, les erreurs les plus graves.

Je me bornerai donc à envisager les réactions des colorants employés directement, et je me restreindrai même à ceux qui ont été suffisamment étudiés dans des conditions multiples, tels que le tournesol, le méthylorange, la phénolphtaléine. Résumons brièvement les faits qui les concernent.

Le méthylorange, en présence de la potasse et de la soude, indique seulement les acides forts : son action est à peu près la même que celle du bichromate de potasse, qui pourrait être employé également comme colorant, d'après mes recherches. Il accuse l'acide phosphorique comme monobasique.

Le tournesol accuse nettement les acides forts, et les acides organiques de l'ordre de l'acide acétique, quoique, ces derniers, d'une façon un peu moins précise. Mais la réaction du tournesol est incertaine et sa limite difficile à préciser, quand il s'agit des acides plus faibles, tels que les acides carbonique et borique en raison de la dissociation partielle des sels de ces acides par l'eau et des équilibres qui en résultent. Il en est de même du tournesol à l'égard des acides polybasiques à fonction multiple, tels que l'acide phosphorique, acide fort par sa première basicité, acide faible et inférieur à l'acide acétique par la seconde ; enfin, acide comparable au phénol et aux alcools par la troisième (¹). Avec le tournesol, la neutralisation apparente de l'acide phosphorique par la potasse ou la soude se manifesterait d'une façon approximative vers un équivalent et demi de base.

Quant aux alcoolates alcalins proprement dits, ils sont transformés par l'eau en alcool et bases libres.

La phénolphtaléine indique la limite de la neutrali-

(¹) *Thermochimie*, t. I, p. 356 ; 1897.

sation par la potasse et la soude, répondant à toute fonction acide proprement dite, même celle des acides faibles; mais elle n'indique pas celle des alcoolates proprement dits. En particulier elle accuse assez exactement l'acide phosphorique comme bibasique et non comme tribasique.

Enfin le bleu Poirrier accuse la troisième basicité de l'acide phosphorique et celle des alcoolates; mais d'une façon imparfaite, en raison notamment des équilibres de dissociation entre l'eau et les phosphates tribasiques.

La neutralisation par les terres alcalines : chaux, baryte, strontiane, magnésie, lorsque ces bases forment avec un acide à fonction complexe des sels insolubles, n'est plus accusée par les colorants vers les mêmes limites qu'avec les alcalis proprement dits, tels que la potasse et la soude.

Par exemple, si l'on ajoute à une dissolution renfermant une molécule d'acide phosphorique PO^4H^3 une dissolution titrée de soude, la limite de neutralisation accusée par le tournesol sera, comme il vient d'être di, voisine d'un équivalent et demi et un peu indécise; une limite plus nette accusée par la phtaléine répondant à deux molécules. Mais si l'on ajoute à cette même dissolution, renfermant de l'acide phosphorique libre, une solution de baryte ou de chaux, dans les proportions convenables pour précipiter un phosphate tribasique, la perte du titre alcalin, résultant de la dose du sel précipité, surpassera celle qui résulterait de l'addition de la soude au même acide libre, addition qui ne donne naissance à aucun précipité.

On arrive à une discordance non moins frappante, si l'on opère par double décomposition avec le phosphate de soude ordinaire PO^4Na^2H, mis en présence des sels terreux solubles et chimiquement neutres des terres alcalines, tels que les chlorures ou azotates de chaux et de baryte. J'ai fait une étude spéciale de ces phénomènes.

La présence des sels ammoniacaux trouble également les résultats observables à l'aide des colorants, surtout

lorsqu'il existe dans les liqueurs des acides faibles ; l'ammoniaque demeurant unie de préférence aux acides faibles et donnant lieu avec l'eau à des équilibres de dissociation bien plus marqués que la potasse et la soude ([1]). Le phosphate triammoniacal, en particulier, se dissocie déjà spontanément ([2]).

Disons enfin que l'acide phosphorique et les phosphates acides ne sont pas les seuls composants acides de l'urine : ce liquide renfermant en outre de l'acide urique, de l'acide hippurique, de l'acide carbonique, des acides sulfonés et divers autres principes acides, imparfaitement connus, ou accidentels.

On sait, à la vérité, que l'acide carbonique simplement dissous peut être dosé à la rigueur par la phtaléine. D'autre part, on peut éliminer l'influence de ce même acide carbonique libre par la méthode *de la touche*, lorsque les gouttes liquides de la liqueur essayée par ce procédé demeurent quelques instants au contact de l'air, avant d'être mises en contact avec le colorant.

En définitive, d'après les faits que je viens d'énumérer, on n'est autorisé à admettre aucune équivalence rigoureuse entre l'acidité de l'urine, estimée au moyen des colorants, et celle des divers acides minéraux ou organiques. Les seuls faits constatés à cet égard reposent sur l'attribution de la majeure partie de cette acidité aux phosphates acides. Par suite, les hypothèses invoquées pour justifier l'emploi de certaines méthodes de saturation des phosphates et de double décomposition sont trop incertaines, dans l'état présent de nos connaissances, pour que l'on puisse tirer, à mon avis, des conclusions rigoureuses, ou même probables, des résultats obtenus uniquement par les mesures indirectes de la neutralité de l'urine.

Dans ces conditions, le procédé qui me semble préfé-

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 717 : Carbonates, phénates, borates, cyanures.

([2]) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 28 et 32 ; 1876.

rable, le seul même qui conduise à un résultat empirique indiscutable, consiste à mesurer directement le titre acide d'une urine donnée, avec plusieurs colorants distincts, et à comparer les résultats observés dans différentes conditions physiologiques. Assurément, les résultats ainsi obtenus ne sont guère que comparatifs; mais par contre ce sont les seuls qui aient une valeur indiscutable, je veux dire susceptible de servir de guide empirique, à défaut d'une théorie proprement dite.

J'ai rappelé plus haut comment le degré d'acidité de l'urine peut être mesuré au moyen de la phtaléine, puis comparé, en le rapportant à un certain poids équivalent d'acide chlorhydrique ([1]). Ceci réclame quelque explication. En effet, dans la réalité, ce poids devrait être remplacé par une somme équivalente, celle des acides véritables de l'urine, susceptibles d'être dosés au moyen de la phtaléine. Or cette somme comprend plusieurs ordres d'acidité : l'acidité des acides forts, tels que les acides chlorhydrique et sulfurique, laquelle se dose nettement soit avec le méthylorange, soit avec le tournesol; et l'acidité des acides faibles, tels que l'acide carbonique (en sus des bicarbonates), que le méthylorange n'accuse pas et que le tournesol définit mal. D'ailleurs, il a été dit que ces deux ordres d'acidité coexistent dans certains acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique.

Venons à l'examen de certains artifices dans l'emploi d'un même colorant. Par exemple, on peut substituer à la teinture de tournesol, mélangée avec la totalité du liquide, un papier sensible, coloré avec cette même matière; ou bien encore une goutte de teinture déposée sur une soucoupe. On réussit à exécuter, par ces procédés dits *de la touche*, des dosages approximatifs de l'acidité de l'urine.

([1]) Au lieu d'évaluer le titre acide en acide chlorhydrique, on l'a quelquefois rapporté à l'acide sulfurique. Le calcul permet aisément de passer de l'un à l'autre : il suffit de multiplier les nombres rapportés à l'acide chlorhydrique par le rapport $\frac{49}{36,45} = \left(1 + \frac{1}{3}\right)$ sensiblement.

Je discuterai dans un autre Mémoire la signification réelle des dosages exécutés par de tels artifices, me bornant à rappeler en ce moment que ces dosages sont très délicats; cependant leur comparaison avec les dosages faits au moyen de la phtaléine est intéressante. La touche exclut d'ailleurs l'acide carbonique, que le contact de l'air élimine dans l'application de ce procédé; mais elle comprend la seconde acidité de l'acide phosphorique, quoique imparfaitement.

En définitive, ces diverses opérations, par la comparaison de leurs résultats, permettent d'apprécier dans une certaine mesure la nature des acides de l'urine.

En premier lieu, l'urine I, définie ci-dessus (p. 15), a paru neutre au méthylorange, tant à l'état liquide que par le procédé de la touche; ce qui semble exclure les acides de l'ordre de l'acide chlorhydrique, ainsi que la première acidité de l'acide phosphorique. Cependant la même urine a accusé à la phtaléine une dose d'acide équivalente à $0^{g},85$ d'acide sulfurique au litre, et au tournesol (procédé de la touche), une dose équivalente à $0^{g},45$.

Or la proportion d'acide carbonique libre dissous dans cette urine, dans les conditions ci-dessus, était égale à 28^{cm^3}; soit $0^{g},062$, équivalent à 0,056 seulement de SO^4H^2.

On voit, par ces nombres, que les acides possédant une réaction de l'ordre de la seconde acidité de l'acide phosphorique ne représentaient guère que la moitié de l'acidité dosable par la phtaléine. Quant à l'acidité attribuable à l'acide carbonique, elle répondait seulement à un quinzième environ de celle accusée par la phtaléine.

J'ajouterai que ces valeurs absolues et ces proportions relatives entre les trois genres d'acidité sont demeurées sensiblement les mêmes après l'absorption de l'oxygène par l'urine I.

Ces rapports varient, d'ailleurs, très notablement d'un échantillon d'urine à un autre. Ainsi, dans l'urine II (p. 15) l'acidité accusée par la phtaléine équivalait à 0,38;

Par le tournesol à $0^{g},12$, soit un tiers environ;

Enfin celle de l'acide carbonique simplement dissous

répondait à $0^{g},08$, soit un cinquième de celle accusée par la phtaléine.

Dans l'urine III (p. 15), l'acidité accusée par la phtaléine équivalait à 0,87;

Par le tournesol, à 0,105, c'est-à-dire au neuvième de la précédente;

Celle de l'acide carbonique dissous répondait à 0,113, soit un huitième.

Ainsi, dans cette urine, sur une équivalence acide représentée par 100, les acides de l'ordre de la seconde acidité de l'acide phosphorique répondraient à 11; l'acide carbonique libre à 12; les acides faibles libres à 77.

De semblables indications, quoique purement empiriques et comparatives, peuvent rendre des services en médecine et en physiologie pour la diagnose de la constitution des sécrétions rénales.

SUR L'ACIDITÉ DE QUELQUES SÉCRÉTIONS ANIMALES;

PAR M. BERTHELOT.

L'organisme humain et les organismes animaux absorbent perpétuellement l'oxygène nécessaire à la conservation de la vie, et cette oxydation développe continuellement, au sein de l'économie, des acides et, spécialement, de l'acide carbonique; tous les tissus et toutes les humeurs en sont imprégnés. Il en résulte que les liquides et les tissus animaux renferment un excès d'acide libre, chimiquement défini; tandis qu'ils ne renferment point, en général, de bases libres, si ce n'est sur des points exceptionnels, où l'ammoniaque et les alcalis carbonés analogues sont susceptibles d'être engendrés par des fermentations et des décompositions spéciales. Cela arrive néanmoins pour l'urine altérée, pour le contenu de l'intestin, pour des tissus en décomposition; mais toujours, ou presque toujours, dans des conditions pathologiques. A l'état normal, je le répète,

l'organisme est acide : les bases s'y trouvent *chimiquement* neutralisées, et au delà.

Cependant cette neutralisation répond essentiellement aux rapports atomiques existant entre les acides et les bases. Si l'on cherche à la traduire et à la constater par la réaction des liquides animaux sur des indicateurs colorés, on observe des phénomènes divers, qui expriment la force inégale des différents acides et bases de l'économie, opposés aux acides et bases constitutifs des indicateurs colorés : cette force inégale étant contrôlée en fait par les mesures thermochimiques, ainsi que je l'ai démontré [1]. Elle résulte d'ailleurs de la décomposition plus ou moins considérable des sels des acides faibles, par l'eau qui les dissout, tant dans les liquides de l'économie que dans les indicateurs colorés.

La distinction de ces acides en différents groupes d'énergie inégale, et même, suivant une certaine mesure, leur dosage au moyen des indicateurs colorés peuvent être ainsi établis. Les physiologistes et les pathologistes ont obtenu par cette voie des caractères fort intéressants pour l'étude comparée des organismes sains et des organismes malades et, par suite, pour la thérapeutique.

Rappelons en peu de mots les principaux résultats chimiques constatés à cet égard.

En fait, la plupart des acides existant dans l'économie à l'état de liberté sont des acides réputés faibles, depuis l'acide lactique, l'acide acétique et les acides gras jusqu'à l'acide carbonique; acides accusés par certains colorants, tels que la phénolphtaléine et ses analogues. Ce n'est pas qu'il n'existe dans les tissus organiques des composés de l'ordre des alcools, susceptibles de s'unir aux bases avec une moindre énergie, c'est-à-dire dégageant moins de chaleur dans la formation de leurs sels, tant à l'état dissous qu'à l'état solide et séparé de l'eau. De tels composés sont accusés seulement par d'autres colorants spéciaux, tels

[1] *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 356; 1897.

que le bleu Poirrier. Mais cet ordre de combinaisons salines ne subsiste guère dans l'économie, si ce n'est en des lieux particuliers : l'acide carbonique, presque partout en excès, s'emparant de la base qui concourt à les former.

Au bout opposé de l'échelle des énergies sont les acides minéraux réputés forts, tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique (dans le premier degré de sa saturation). La présence des acides de ce groupe au sein de l'économie ne peut être également manifestée que dans des organes et liquides spéciaux.

De semblables acides sont caractérisés, comme je l'ai prouvé, par une chaleur de formation de leurs sels alcalins neutres plus considérable que les acides faibles; principalement à l'état solide et séparé de l'eau, et même, quoique sous certaines réserves, à l'état dissous. Leurs sels neutres ne sont pour ainsi dire pas décomposés par l'eau qui les dissout, à la température ordinaire du moins. Il en résulte que leur neutralisation est accusée avec une grande netteté par les indicateurs colorés : non seulement par ceux de l'ordre de la phtaléine, mais même par les colorants répondant à la formation de sels plus stables, tels que le bichromate de potasse, le méthylorange, etc. Aussi se sert-on de cette opposition entre les forces relatives des acides et celles des colorants pour distinguer les acides minéraux des acides organiques, plus faibles. La teinture de tournesol, employée autrefois à titre d'indicatrice essentielle de la neutralisation, a été reconnue de nos jours comme jouant un rôle intermédiaire entre les colorants indicateurs des acides forts, tels que le méthylorange ou le bichromate de potasse, et les colorants indicateurs des acides faibles, tels que la phénolphtaléine. Cette teinture même permet d'ailleurs de partager les acides faibles en deux groupes, celui des acides organiques de l'ordre de l'acide acétique, qu'elle accuse assez nettement, et celui de l'ordre des acides carbonique, borique et de la seconde neutralisation de l'acide phosphorique : le

partage de la base entre de tels acides et ceux du tournesol ne permet plus de définir la limite au moyen de ce dernier réactif. En fait, les acides organiques accusés par le tournesol ne sauraient subsister libres à dose notable dans le sang; pas plus que les acides minéraux puissants. Mais, par opposition avec ces derniers, les acides organiques dont il s'agit peuvent être constatés dans l'urine, dans les liquides musculaires, et au sein de diverses humeurs normales. D'après ce qui précède, on comprend que les acides minéraux réputés forts n'apparaissent pas d'ordinaire à l'état libre, attendu qu'ils déplaceraient les acides organiques combinés : ils seront donc, en général, neutralisés complètement dans l'économie; leurs combinaisons y existent, en effet, à l'état de chlorures, de sulfates, etc. Les acides minéraux puissants ne pourront donc être isolés et persister comme tels dans l'économie, si ce n'est dans des conditions de milieu et d'isolement exceptionnelles : tel est d'ailleurs, en fait, le cas de l'acide chlorhydrique libre du suc gastrique contenu dans l'estomac, celui de l'acide sulfurique libre sécrété par certains mollusques, etc.

Avant de discuter d'une façon plus spéciale les conditions dans lesquelles de semblables acides peuvent être engendrés et mis en liberté, je demande la permission de rapporter quelques expériences que j'ai faites sur le suc gastrique.

L'étude de ce suc a été l'objet des travaux de nombreux expérimentateurs, depuis Spallanzani, et traitée à des points de vue divers, que je n'ai pas à rappeler ici. Dans mes essais, il s'agit d'une préparation toute spéciale, effectuée dans des conditions physiologiques et anatomiques très remarquables; conditions qui avaient pour but et pour résultat d'isoler ce suc des autres substances auxquelles il est susceptible d'être mélangé au cours de la digestion. Ces échantillons m'ont été fournis très obligeamment par le docteur Charrin, grâce à des procédés particuliers, notamment en appliquant les méthodes opératoires de MM. Frémont et Frouin.

A. — Suc gastrique (janvier 1901).

I. *Suc gastrique de chien. Estomac séquestré.* — Le premier échantillon dont je parlerai est constitué par du suc gastrique, obtenu par un procédé tel qu'il est à la fois exempt de salive et de produits alimentaires. Il s'agit d'un chien dont l'opérateur a séquestré l'estomac, en suturant le cardia et le pylore, de façon que rien ne pût pénétrer par ces voies dans l'estomac; sans séparer d'ailleurs l'organe de ses autres liens musculaires, nerveux ou autres, avec le corps de l'animal. On a opéré les titrages, chacun sur 10^{cm^3} de suc gastrique. Ces titrages ont exigé, dans les conditions qui précèdent, de 251 à 273 divisions de la burette, remplie avec une solution étendue de soude, $NaOH = 20^{l}$.

On a employé les indicateurs colorés suivants et calculé les résultats pour un litre de suc gastrique.

Indicateurs.	L'équivalence de l'acidité estimée en HCl a été trouvée la suivante :
	gr
Méthylorange	4,62
Diméthylamidoazobenzol	4,58
Alizarinesulfonate rouge	4,65
Tournesol	4,65
Phtaléine	4,98

On voit que les divers indicateurs fournissent des titres très voisins les uns des autres; contrairement à ce qui est arrivé pour la plupart des sucs gastriques analysés jusqu'à présent.

Pour le méthylorange, le diméthylamidoazobenzol, le rouge alizarique et le tournesol, les titres se confondent, dans les limites d'erreur de ce genre d'essais : ce qui signifie que le mélange des acides libres ne renferme pas d'acide organique de l'ordre des acides tartrique ou acétique, mais qu'il est constitué presque entièrement par l'acide chlorhydrique. La phtaléine a indiqué, sur 100 parties d'acidité, environ sept de plus; quantité qui ne diffère pas beaucoup des

limites d'erreur; elle répondrait à un acide plus faible. L'acide carbonique libre doit être probablement exclu, à cause de l'agitation du liquide au contact de l'air, qui a dû dissiper cet acide dans l'atmosphère, s'il préexistait; dès lors la faible acidité spéciale révélée par la phtaléine pourrait répondre à une fraction d'acide chlorhydrique combiné avec un composé organique, sous forme dissociée, telle qu'elle a été observée par M. Ch. Richet.

Ajoutons enfin que la dose d'acide chlorhydrique trouvée dans un estomac ainsi séquestré est triple de celle accusée par le méthylorange lors de l'essai qui suit :

II. *Suc gastrique de chien, obtenu par une fistule; il était mélangé de salive.*

Indicateurs.	Équivalence de HCl par litre.	Remarques.
Méthylorange...........	g 1,61	Vir. de 1,5 à 1,6 progressif.
Diméthylamidoazobenzol.	1,53	Virage un peu plus net.
Alizarinesulfonate.......	2,37	Virage peu net.
Tournesol..............	2,63	Virage progressif.
Phtaléine...............	3,21	Virage net.

On voit que le titre acide varie du simple au double, suivant l'indicateur. On a vérifié d'autre part que l'acide lactique donne des virages nets avec le tournesol et la phtaléine, incertains avec le méthylorange. On sait que sa présence a été constatée dans les digestions stomacales; elle répond peut-être en partie, pour le cas actuel, à la différence observée entre le tournesol et le méthylorange. Cependant, entre la phtaléine et le méthylorange, la différence pourrait aussi répondre en grande partie à un phosphate acide.

D'après ces chiffres, la dose d'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique de cette seconde expérience représenterait tout au plus la moitié de l'acidité totale, et il y

existerait, dans le suc gastrique étudié, des acides à réaction plus faible que l'acide lactique.

III. *Suc gastrique de chèvre, recueilli au moyen d'une fistule, dans le second estomac.*

Mélangé de salive et d'aliments. — Filtré avant titrage;

1° Recueilli deux heures avant le repas du matin, c'est-à-dire après la nuit;

2° Recueilli deux heures après le repas.

	Équivalence de HCl dans un litre.	
Indicateurs.	1.	2.
Méthylorange......	0,36, virage progressif	1,28, virage progressif incertain.
Diméthylamidoazobenzol..........	0,36 d°	1,28 d°
Alizarinesulfonate..	aucune variation de teinte nette.	
Tournesol.........	0,98	1,64
Phtaléine.........	2,48 net	2,59

Il s'agit ici d'un herbivore.

L'acidité après repas ne diffère pas beaucoup de celle du chien précédent; seul le tournesol donnerait des chiffres notablement plus faibles et ne différant pas beaucoup de ceux du méthylorange : ce qui semblerait indiquer peu d'acide lactique. La phtaléine après repas donne une valeur double du méthylorange, comme pour le chien, à la façon d'un phosphate acide; cependant alors le tournesol devrait fournir un chiffre moyen, ce qui n'a pas été observé.

Avant le repas, il est remarquable de trouver si peu d'acide chlorhydrique. En outre, la différence entre la phtaléine et le tournesol est considérable, comme s'il s'agissait d'un acide très faible, de l'ordre de l'acide carbonique.

B. — Salive.

Salive parotidienne du cheval (fournie par M. Charrin, janvier 1901). — Ces expériences ont eu pour objet de préciser, autant que possible, l'influence exercée par

le mélange de la salive et du suc gastrique. On a été obligé d'opérer avec la salive du cheval pour avoir une quantité suffisante de liquide, circonstance qui ne rend les résultats comparables que dans une certaine mesure.

Indicateurs.	Équivalence de NaOH par litre.	Équivalence de HCl.
Méthylorange : alcalin...	g 1,76	»
Diméthylamidoazobenzol : alcalin, ...	1,84	»
Tournesol : alcalin	1,78	»
Alizarinesulfonate : alcalin	0,20 incertain	»
Phénolphtaléine : acide..	»	0,18 vir. progressif

D'après ces données, le liquide se comporte comme renfermant les sels alcalins d'acides très faibles.

C. — Urine.

Ces essais ont eu surtout pour but la comparaison des indicateurs colorés.

Urine de la nuit et du matin, 500^{cm^3} environ (jeune homme) :

Densité..................................		g 1,013 à 19°.
Urée......................................		14 par litre.
Tournesol : acide. Équiv. à HCl par litre..		0,58 environ.
Phtaléine : acide.........................		1,3.
Bleu C_4B : acide..........................		2,2 environ.
Méthylorange : alcalin.	Retour par HCl. Virage progressif répondant de..	0,4 à $0^g,9$ NaOH.

Urine émise après le repas :

Densité...........................	g 1,005 à 15°.
Urée..............................	3,05 par litre.
Tournesol : acide. Équiv. à.......	0,15 HCl par litre.
Phtaléine : acide. Équiv. à........	0,27 HCl par litre.
Bleu C_4B : acide. Équiv. à........	0,73 HCl.
Méthylorange.....................	à l'état de virage incertain.
Retour au rouge par HCl, équiv. à.	0,4 NaOH.
Retour au jaune par NaOH, équiv. à.	0,4 HCl.

Les essais relatifs à l'urine ont été faits surtout pour essayer de préciser l'action du méthylorange. En définitive, ce réactif n'accuse pas l'acidité d'un acide minéral fort dans les urines examinées. L'acidité de ce liquide ne saurait donc être assimilée à celle du suc gastrique ; elle est d'une autre qualité.

Dans l'exemple actuel, elle pourrait répondre à celle d'un phosphate alcalin, de basicité intermédiaire entre 1 et 2 équivalents, ou d'un sel organique à réaction analogue.

Le moment est venu de revenir sur les réactions susceptibles de fournir des composés spécialement acides dans l'économie animale, réactions qui fonctionnent dans les organes glandulaires, sièges de la sécrétion des liquides physiologiques : mais elles le font suivant des mécanismes encore fort obscurs. Ces réactions sont plus nombreuses que ne le supposent d'ordinaire les physiologistes qui s'occupent de Chimie animale. Je me bornerai à les énumérer très brièvement. Telles sont, en principe :

1° *Formation d'acides par l'action de l'eau, et tout d'abord en raison de la dissociation par l'eau des sels des acides faibles, avec mise en liberté d'une certaine dose d'acide et de base libres, qui seraient ensuite séparables par dialyse.* — Le système, — formé de sel non décomposé, d'acide et de base, — serait entraîné par le sang dans la circulation, jusqu'au sein des organes glandulaires, siège de réactions spéciales. Là l'un des composants, l'acide en particulier, traverserait par dialyse les parois des cellules spécifiques plus rapidement que l'autre composant, la base par exemple. Celle-ci, produite peu à peu et emportée dans le torrent circulatoire, y rencontrera de l'acide carbonique, puis différents acides engendrés par l'oxydation des tissus ; tandis que le composant acide initial se rassemble dans les réservoirs de la glande et est éliminé par ses canaux excréteurs propres. Dans les cas où

il s'agit de sécrétion sans systèmes d'excrétion extérieure, la neutralisation de leurs produits acides par le sang des organes internes doit avoir lieu presque aussitôt.

2° *Formation d'acides par un dédoublement, résultant de l'action de l'eau, ou de ferments spécifiques, sur les composés éthérés, corps gras et glycérides, changés en acides gras, acétique, butyrique, etc., et alcools, glycérine, etc.* — De là un accroissement d'acidité, susceptible d'expliquer en principe la formation des sécrétions acides. La glycérine, d'ailleurs, peut être brûlée ensuite séparément par l'oxygène extérieur introduit dans l'économie.

3° Le *dédoublement des amides par hydratation* engendre également des acides, et l'ammoniaque corrélative, au lieu de devenir libre, peut être éliminée en se trouvant associée à mesure à l'acide carbonique résultant des oxydations; de façon à constituer un composé neutre, l'urée, sans que l'ammoniaque apparaisse comme libre.

4° L'*action de l'eau pour former des acides sans aucun dédoublement,* lorsqu'elle change certaines aldéhydes en acides : par exemple l'aldéhyde glycollique en acide glycollique; le camphre en acide campholique; ou bien encore certains composés réputés anhydrides internes, tels que l'isatine, en acides. Cet ordre de réactions peut même s'étendre jusqu'à des corps oxygénés de constitution différente, tels que l'oxyde de carbone changé en acide formique, ou l'oxyde d'éthylène en acide glycollique.

Toutes ces formations d'acides, résultant de l'action de l'eau, sont en principe réalisables dans l'économie vivante.

5° La *transformation isomérique d'un composé neutre,* tel que le glucose, *changé en acide* lactique ou acétique.

6° Les *fermentations complexes* sont aussi génératrices d'acides, comme le montrent les formations d'acide butyrique et autres aux dépens des hydrates de carbone, avec dégagement d'hydrogène.

7° Citons également comme propre à accroître le titre acide d'une sécrétion animale, le *changement dans la*

capacité de saturation de certains acides par double décomposition avec formation de composés insolubles qui sortent du champ de l'action chimique; je veux dire du système des corps primitivement dissous. Tels sont les sels de chaux ou de magnésie, ces bases se trouvant combinées avec l'acide précipité, sous une forme telle que le rapport équivalent entre deux composants réponde à une proportion de base relativement plus forte que dans la liqueur. Celle-ci est dès lors susceptible d'un accroissement d'acidité. Tel est surtout le cas, souvent invoqué, des phosphates terreux tribasiques, dérivés d'un système renfermant un phosphate bibasique de potasse ou de soude, mis en présence d'un chlorure neutre de calcium ou de magnésium. J'ai discuté à fond les cas de ce genre par une longue série d'expériences spéciales, qui seront exposées dans d'autres Mémoires. Le rôle de cet ordre de réactions n'est pas douteux : cependant il ne suffit pas à l'explication des phénomènes physiologiques.

8° Une classe plus générale de réaction consiste dans les *oxydations*, lesquelles d'un côté transforment les composés neutres, alcools et aldéhydes, en acides, et les éthers aussi en acides, et cela à double titre : par oxydation des alcools et par mise en liberté des acides auxquels ils étaient combinés.

D'autre part, l'oxydation peut changer les acides monobasiques soit en acides bibasiques (acide acétique changé en acide oxalique); soit en un mélange de plusieurs acides de valence supérieure (acide butyrique changé en un mélange d'acide acétique et d'acide carbonique, etc.). L'apparition des acides oxalique et lactique dans l'économie, acides de force moyenne, spécialement, paraît due à des actions de ce genre; pour ne pas parler de la génération universelle de l'acide carbonique.

La production d'un acide de l'ordre de l'acide oxalique, par exemple, rend compte en principe de la mise en liberté des acides de l'ordre des acides butyrique, valérique, acétique, formique préexistant à l'état salin; ils seraient ainsi

mis en liberté en dissolutions étendues. Cette production explique même à la rigueur celle de traces d'acide chlorhydrique : mais elle ne rend guère compte de la mise en liberté de cet acide en dose notable, tel qu'il apparaît dans l'estomac; non plus que de la formation des acides butyrique et formique concentrés, tels qu'on les observe dans les sécrétions offensives de divers coléoptères et autres insectes.

De même l'oxydation des acides sulfonés explique la formation de l'acide sulfurique dans l'économie. Mais cet acide, mis en présence du sang et des liquides physiologiques proprement dits, doit être immédiatement saturé. La réaction précédente ne paraît donc pas de nature à expliquer la production de l'acide sulfurique, à l'état notablement concentré, telle qu'on l'observe dans les sécrétions corrosives de certains mollusques, le *Dolium galea* par exemple, renfermant jusqu'à trois centièmes de cet acide.

9° En l'état actuel de nos connaissances, il semble nécessaire de recourir à un mécanisme plus énergique de séparation, tel que l'*électrolyse,* provoquant la formation d'acides dans les sécrétions, en vertu d'une force électromotrice, résultant des différences de tension osmotique et capillaire, de concentration et de composition chimique entre les différentes régions de l'économie, jointes aux oxydations que provoque l'oxygène de l'air par l'intermédiaire de l'hémoglobine. J'ai entrepris une série d'expériences spécialement dirigées par ce point de vue.

REMARQUES SUR L'EMPLOI ET LA SENSIBILITÉ DE LA TEINTURE DE TOURNESOL;

PAR M. BERTHELOT.

Il paraît utile de rapporter quelques observations susceptibles de préciser le rôle de la teinture de tournesol et les limites de sa sensibilité à l'égard des acides forts et des

bases fortes, dans les recherches relatives à la neutralisation. Rappelons d'abord les principes, connus depuis plus d'un demi-siècle, qui président à l'emploi du tournesol en alcalimétrie.

On sait d'abord que cette teinture renferme un ou plusieurs acides rouges, solubles dans l'eau, formant avec les bases alcalines des sels bleus; ces derniers virent au rouge franc, parce qu'ils sont décomposables en totalité, ou sensiblement, par les acides forts, les sels alcalins de ces derniers n'étant pas sensiblement dissociés par l'eau qui les dissout.

Au contraire, les sels bleus du tournesol produisent des teintes violacées, intermédiaires et variables suivant les proportions relatives, lorsqu'on opère avec les acides faibles, et cela parce que le tournesol partage sa base avec ces acides, suivant des proportions diverses, lesquelles sont déterminées en raison de la décomposition partielle, ou dissociation propre par l'eau, à la fois des sels de ces acides et des sels du tournesol. Les corps jouant le rôle d'acides extrêmement faibles, tels que les alcools, sont même sans action appréciable sur le tournesol bleu, ne lui enlevant pas sa base en proportion notable.

Réciproquement, les sels alcalins des acides forts monovalents, obtenus en proportions équivalentes, n'agissent ni sur le tournesol rouge, ni sur le tournesol bleu; tandis que les sels alcalins des acides faibles partagent avec ces colorants leurs bases et leurs acides, en donnant lieu à des virages intermédiaires : les alcoolates alcalins, en particulier, réagissent comme si leur base était libre.

Précisons davantage. D'après mes études, les réactions du tournesol sont nettes avec les acides monovalents dont les chaleurs de neutralisation par les alcalis, dans leurs dissolutions étendues, rapportées à un équivalent d'acide, sont comprises entre 16^{Cal} et $13^{Cal},6$. Tels sont notamment les acides fluorhydrique, chlorhydrique, oxalique, etc.

Cet ordre de réactions du tournesol est dès lors égale-

ment net pour les sels solubles que les bases alcalines forment avec les mêmes acides : tous ces sels n'étant dissociés par l'eau que d'une façon insensible.

Mais les indications du tournesol deviennent moins nettes avec les acides dont les chaleurs de neutralisation sont voisines de 13^{Cal} ou inférieures, tels que l'acide acétique; les sels alcalins de ces acides étant dissociés par l'eau d'une façon déjà sensible.

A partir des acides dont la chaleur de neutralisation s'abaisse vers 12^{Cal} à 11^{Cal}, le virage du tournesol n'est plus indiqué avec netteté. Son terme varie de plus en plus avec la dose d'eau mise en présence; et il se développe progressivement suivant les proportions relatives d'acide et de base, conformément aux lois de l'équilibre, lois que j'ai démontrées par l'étude des éthers et étendues par l'examen thermochimique de la neutralisation des acides carbonique, borique, phosphorique, etc. La chaleur de neutralisation de cet ordre d'acides varie à la fois avec les proportions relatives des bases et des acides et avec la dilution.

Enfin, quand les chaleurs de neutralisation tombent vers 7^{Cal} et au-dessous, les sels alcalins se comportent vis-à-vis du tournesol à peu près comme les alcalis libres.

Ces réactions étant ainsi définies relativement au tournesol pour les acides monovalents, d'après les notions rigoureuses de la Thermochimie, il y a lieu de les appliquer aux acides polyvalents, en distinguant les degrés successifs de la valence; ces degrés, en effet, pourront être assimilés tous à ceux de deux ou trois molécules monobasiques d'ordre normal, juxtaposées, dans le cas de certains acides bibasiques, tels que l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, par exemple; ou bien l'acide citrique ou aconitique, dans le cas d'un acide tribasique.

Dans d'autres cas, les valences successives répondent à des réactions inégales sur le tournesol. La seconde valence de l'acide phosphorique, par exemple, est définie par un

chiffre neutralisateur de 11^{Cal} à 12^{Cal}, et elle correspond à un partage et à une coloration intermédiaire, comparable à celle des borates; enfin l'alcali saturé par la troisième valence de l'acide phosphorique ne dégage plus que 7^{Cal}, pour des dilutions moyennes et moins encore pour les grandes dilutions. Aussi le troisième équivalent de base mis en présence de l'acide phosphorique réagit-il sur le tournesol comme s'il était libre, la troisième saturation des phosphates solubles étant assimilable à celle des alcoolates alcalins.

Des notions analogues s'appliquent à la réaction du tournesol sur les alcalis solubles, libres ou combinés. Les alcalis forts solubles, tels que la potasse ou la soude, dont la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique est égale à $13^{Cal},7$, virent nettement le tournesol au bleu. L'ammoniaque, dont la chaleur de neutralisation est plus faible ($+12^{Cal},5$), donne naissance à des virages un peu moins nets, quoique encore suffisamment définis avec le tournesol; tandis que l'aniline, dont la chaleur de neutralisation s'élève seulement à $7^{Cal},4$, ne fait plus virer le tournesol.

Il y a lieu également à distinguer les valences successives des polyamines, relativement aux indications colorées du tournesol.

Les notions générales, ainsi établies, sont applicables aux divers indicateurs colorants employés en Chimie; en tenant compte, bien entendu, de la grandeur relative de la chaleur de neutralisation des acides et des bases qui constituent ces indicateurs, ainsi que de la dissociation propre de leurs sels par le dissolvant au sein duquel on opère. C'est ce que j'ai démontré, notamment en employant comme indicateurs de comparaison le bichromate de potasse, assimilé au méthylorange, et le phénate de potasse, assimilé au bleu C_4B.

Ceci étant établi, je vais définir la préparation exacte de la teinture de tournesol que j'ai coutume de mettre en œuvre, et son degré de sensibilité.

La teinture que je vais examiner a été préparée au moyen des petits pains de tournesol que le commerce fournit. On les broie avec 8 à 10 fois leur poids d'eau et l'on filtre; puis dans la liqueur on ajoute peu à peu une dissolution d'acide sulfurique au centième d'équivalent, jusqu'à coloration rouge bien nette; on porte un instant à l'ébullition, pour dégager tout l'acide carbonique. On filtre. On rétablit une coloration un peu violacée à l'aide de quelques gouttes d'eau de baryte.

On partage alors la liqueur en deux parties. On complète le virage de l'une d'elles avec de l'acide sulfurique au millième d'équivalent et l'on mélange avec l'autre partie. On filtre de nouveau; ce qui fournit une teinture sensible. Elle ne doit contenir ni acide sulfurique, ni baryte appréciables. Au besoin, on la fait bouillir avec du carbonate de baryte précipité, pour éliminer l'excès d'acide sulfurique; on filtre encore. Après refroidissement, on ajoute quelques centièmes d'alcool pur, afin d'empêcher les fermentations.

Le liquide obtenu constitue une teinture concentrée sensible, de couleur mixte, ni bleue, ni rouge, mais un peu violacée.

Une semblable teinture préparée avec soin (A) possédait les propriétés suivantes :

50^{cm^3} ont été amenés à une teinte franchement rouge, en y ajoutant goutte à goutte 17^{cm^3} d'une dissolution d'acide sulfurique étendu, soit 1^{mg} d'acide sulfurique (SO^3) (1), ce qui a fourni une teinture rouge (B).

D'autre part, 50^{cm^3} de la teinture sensible A ont été amenés à une teinte franchement bleue, en y ajoutant de même $8^{cm^3},8$ d'une dissolution de soude : volume équivalent à 2^{mg} d'acide sulfurique SO^3 : ce qui a fourni une teinture bleue (C).

Il résulte de ces données que le point exact de neutra-

(1) Cette liqueur acide contenait $0^{g},0735$ d'acide pur (SO^4H^2) par litre, soit $0^{mg},006$ par division de la burette.

lisation de la teinture sensible A était situé vers le tiers de son volume : soit vers $33^{cm^3},3$ pour 100^{cm^3} de cette teinture; son titre d'acidité réelle répondant aux deux tiers de l'intervalle et son titre alcalin au tiers.

Entre ces deux limites, le virage offre quelque incertitude : soit $0^{mg},06$, pour 1^{cm^3} de teinture ajouté dans un liquide essayé, ou bien encore employé pour teindre un papier coloré. Un demi-centimètre de liquide suffisant dans la plupart des cas, la sensibilité limite des essais opérés dans un système liquide serait de $\frac{1}{30}$ de milligramme environ. Cette même limite serait sensiblement $\frac{1}{300}$ de milligramme de SO^3, pour une seule goutte de la teinture définie plus haut.

Mais cette liqueur peut être diluée davantage, sans que le virage cesse d'être observable, et cela jusqu'à un degré tel qu'une goutte représente $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'acide.

Toutes ces proportions varient évidemment avec la dilution de la teinture : dans les essais ordinaires on emploie une liqueur au moins dix fois plus étendue que la liqueur A. Mais, dans tous les cas, son degré de sensibilité doit être déterminé pour chacune des dissolutions de tournesol mises en œuvre.

La limite définie en dernier lieu représente dans la pratique l'erreur possible des essais dits *à la touche :* lorsqu'ils sont exécutés avec la liqueur précédente, par exemple, en en déposant une goutte dans une soucoupe de porcelaine et en recherchant le moment où elle change franchement de teinte, par l'addition d'une goutte d'un liquide en cours de neutralisation. Il est clair que, pour avoir l'erreur absolue, il faut tenir compte du volume total de ce dernier liquide. Par exemple, en admettant une goutte de la teinture susceptible de virer pour $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'acide SO^3, et en supposant le volume de la liqueur alcaline essayée égal à 50^{cm^3}, la goutte de cette dernière représente environ $\frac{1}{1000}$ du volume de la liqueur d'essai. Si elle vire franchement au contact d'une goutte de tein-

ture, il en résultera que la liqueur totale renfermait à ce moment un poids total d'alcali libre inférieur à celui qui neutralise 1^{mg} d'acide sulfurique.

Les essais pratiqués au moyen du papier rouge ou bleu ont lieu de deux manières, soit par immersion du papier, soit en déposant sur le papier une gouttelette du liquide en cours de neutralisation. Dans de tels essais, la sensibilité dépend de celle du papier, c'est-à-dire de la dose de matière colorante employée à teindre celui-ci, ou plus exactement la surface du papier mouillée avec le liquide en cours de neutralisation. Elle est en outre subordonnée à l'excès d'acide (ou d'alcali) mis en œuvre pour teindre en rouge (ou en bleu) la teinture initiale employée pour colorer le papier. Ces doses étant inconnues ou mal définies dans la plupart des cas, l'emploi du papier de tournesol pris dans le commerce n'est pas susceptible d'une très grande précision.

Ces détails montrent que le passage du bleu au rouge et, en général, le virage d'un indicateur, ne répondent pas à un point limité par un poids tout à fait déterminé; comme l'est, au contraire, la neutralisation chimique proprement dite. Par exemple, la formation chimique du chlorure de sodium par l'union de la soude, NaOH, et de l'acide chlorhydrique, HCl, se produit suivant des proportions pondérables atomiquement fixées. Le virage des colorants est, au contraire, un phénomène progressif, avec limite d'équilibres intermédiaires, lesquels dépendent des proportions relatives d'acide, de base et d'eau. Seulement, quand il s'agit d'acides forts et de bases fortes, la proportion de l'acide du colorant tenue en équilibre est si faible qu'elle est négligeable dans les limites d'erreur. Mais il n'en est plus de même avec les acides faibles et les bases faibles. Dans ce cas, le partage de la base entre l'acide rouge du tournesol et l'acide faible antagoniste fait varier la teinte : si les deux acides sont de force à peu près comparable, les dosages deviennent impraticables.

Examinons maintenant la question des réactions *amphotères,* c'est-à-dire d'un liquide déterminé, capable de produire sur les indicateurs colorants la double réaction des acides et des alcalis.

Disons d'abord qu'un même liquide peut, en effet, développer les deux réactions si l'on emploie deux colorants distincts : par exemple en prenant comme liquide d'épreuve la dissolution d'un phosphate de soude de composition intermédiaire entre le phosphate monosodique, PO^4NaH^2, et le phosphate bisodique, PO^4Na^2H. Une semblable dissolution offre une réaction alcaline au méthylorange, et une réaction acide à la phénolphtaléine. Cependant on applique d'ordinaire le nom d'*amphotère* à un liquide capable de produire d'un côté le virage au bleu d'un papier de tournesol coloré en rouge, et d'un autre côté le virage en rouge d'un papier de tournesol coloré en bleu.

Dans ces conditions, les phénomènes dépendent de la superposition de plusieurs dissociations différentes.

D'un côté, on doit envisager l'équilibre de dissociation du composé contenu dans le liquide d'essai, dont on mélange une goutte avec une goutte de l'indicateur au fond d'une soucoupe; ou bien dont on dépose une goutte sur une bande de papier de tournesol. Ce composé se trouve ainsi changé en un système où coexistent l'eau et le sel primitif, avec l'acide et la base résultant de sa dissociation.

D'autre part, il faut tenir compte de la composition du mélange, également dissocié, qui a servi à teindre soit le papier bleu, soit le papier rouge.

Or le rapport entre l'alcali libre et l'acide libre, qui ont servi à teindre le papier rouge, est modifié par l'addition de l'eau du liquide d'essai. Dès l'origine et même avant l'intervention de l'acide et de la base additionnelle, le composé colorant se trouve changé par l'action du dissolvant; la limite d'équilibre étant modifiée par la seule action de l'eau. La somme des acidités libres dans le système résultant, aussi bien que la somme des alcalinités

libres, est donc changée, et l'on conçoit qu'elle puisse l'être dans une proportion telle que le papier teint en rouge vire au bleu. Ces sommes, d'ailleurs, ne sont pas les mêmes pour le papier rouge que pour le papier bleu. Elles varient avec l'étendue de la surface du papier, qui subit l'imbibition du liquide d'essai ; leur altération inégale sous l'influence de la dilution suffit pour rendre compte des deux virages opposés. Ceux-ci ne sont séparés, d'ailleurs, que par une faible différence, d'après les explications données plus haut pour la teinture de tournesol.

Observons enfin que de semblables variations ne pourront se produire que dans le cas des acides faibles, à sels dissociables par l'eau. Ils seront surtout marqués dans le cas des acides à fonction complexe, et susceptibles de s'unir à la fois à l'acide et à l'alcali du colorant indicateur.

Dans les cas où l'on emploie comme matière alcaline l'ammoniaque, ou un autre alcali organique, il convient de tenir compte de l'aptitude spéciale des composés de la matière colorante à s'unir à l'ammoniaque pour constituer des composés amidés particuliers. Ce cas est précisément celui du tournesol.

Ce n'est pas tout. Les définitions précédentes, relatives aux indications du tournesol, ne sont applicables en toute rigueur que pour des acides, des bases et des sels solubles. Lorsqu'il y a formation de précipités, ces derniers interviennent : tout d'abord, parce que leur formation initiale modifie souvent la neutralité des systèmes. En outre, les matières colorantes, telles que les principes du tournesol, sont souvent entraînées en tout ou en partie dans le précipité, et rendues insolubles immédiatement, ou peu à peu, par ce que l'on appelait autrefois les *affinités capillaires*. Enfin, la composition des précipités eux-mêmes change parfois peu à peu, en entraînant des doses successives de base ou d'acide, ainsi soustraites à l'action du dissolvant.

Pour préciser ces genres d'action, je citerai l'étude de

la neutralisation des phosphates, que j'ai exécutée dans plusieurs conditions différentes :

1° Par le mélange des liqueurs mises en réaction sans précipitation : par exemple les phosphates alcalins étant mélangés avec divers acides ou alcalis, l'acide phosphorique mélangé avec les chlorures terreux, etc.

2° Par le mélange de deux liquides donnant naissance à un précipité, en recherchant la limite à laquelle ce précipité commence à se manifester.

3° Par un mélange analogue, en recherchant la limite à laquelle se fait le virage des colorants, celui de la phtaléine notamment, lors de l'addition graduelle du liquide précipitant, la soude par exemple (ou l'acide chlorhydrique suivant les cas); toutes les fois que ce virage a lieu seulement à partir d'un certain terme de la précipitation autre que le début et sans séparer la liqueur du précipité. Observons encore que l'addition de l'alcali (ou de l'acide) peut se faire d'un seul coup, ou bien être opérée peu à peu, en quelques minutes ou en quelques heures, de façon à permettre d'examiner les réactions lentes et consécutives.

4° En opérant le mélange des liqueurs susceptibles de donner naissance à un précipité, suivant des proportions atomiques déterminées à l'avance, puis en filtrant ou décantant le mélange, — de façon à séparer le précipité de son eau mère, — et en déterminant le titre acide (par la soude libre) ou alcalin (par l'acide chlorhydrique ou sulfurique titré) dans cette eau mère éclaircie.

On peut d'ailleurs opérer la filtration au moment même du mélange ; ou bien après avoir laissé séjourner la liqueur au contact du précipité plusieurs heures, ou bien plusieurs jours, de façon à examiner les actions lentes et consécutives.

Dans certains cas, l'eau mère, obtenue par une réaction immédiate, laisse déposer ensuite à la longue un nouveau précipité; et il est nécessaire d'opérer alors une seconde filtration et un second titrage.

Ces différentes conditions donnent lieu à des discussions intéressantes au point de vue des équilibres chimiques; et il est utile de les contrôler par l'analyse même des précipités et des liqueurs, ainsi que par la détermination exacte des composants réels dans chacun des systèmes.

Je rappellerai enfin que l'existence d'un phosphate alcalin soluble bibasique se traduit par une réaction alcaline vis-à-vis du méthylorange; tandis que l'existence simultanée d'une certaine dose de phosphate alcalin monobasique se traduit par une réaction acide vis-à-vis de la phtaléine. Dans un mélange des deux phosphates, la dose totale d'acide phosphorique est mesurée dès lors par la somme algébrique des deux réactions acide et alcaline précédentes, estimées en équivalents. Pour les cas actuels, les acides forts, tels que les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, susceptibles d'exister au sein des liqueurs, peuvent être regardés comme neutralisés dans les liqueurs, sans partage appréciable avec l'acide phosphorique.

Si la basicité, c'est-à-dire le degré de saturation de l'acide phosphorique, est supérieure à 2 dans les liqueurs, les deux colorants accusent l'alcalinité et la différence de leur titre mesure le nombre de molécules d'acide phosphorique dissous et combiné, sans aucun partage avec les acides forts.

Si la basicité est inférieure à l'unité dans les liqueurs, les deux colorants accusant une réaction acide, la différence de leurs titres respectifs mesure encore le nombre de molécules d'acide phosphorique dissous; mais il y a partage des bases entre l'acide phosphorique, jouant le rôle monobasique, et les autres acides forts.

Ces études comportent un examen spécial et souvent négligé, celui du titrage acidimétrique ou alcalimétrique de l'eau distillée, surtout dans les essais très délicats, tels que ceux des liquides physiologiques. Je vais en fournir un exemple. On a opéré avec une eau éprouvée par

les réactions suivantes, savoir la réaction de cette eau sur une solution d'azotate d'argent (qui accuse les moindres traces d'acide chlorhydrique) et sur une solution d'hydrogène sulfuré (qui accuse les moindres traces de plomb) : ces deux impuretés étant susceptibles de résulter de l'altération du serpentin métallique, employé à préparer l'eau distillée, ou bien d'une distillation poussée trop loin. Avec un serpentin de verre, on peut redouter les traces d'alcali résultant de l'altération des silicates par l'eau chaude. Je rappellerai que le premier dixième de la distillation doit être rejeté (ammoniaque, etc.). Enfin 10^{cm^3} de cette eau, évaporés sur une lame de platine, n'y laissaient aucun résidu. L'eau employée était parfaitement neutre au papier bleu et au papier rouge du laboratoire. Elle s'est comportée également comme neutre dans les essais à la goutte, avec chacune des liqueurs A, B, C (p. 43).

Cependant cette neutralité n'était pas absolue à l'égard d'épreuves plus sensibles, telles que les suivantes :

1° A 100^{cm^3} de l'eau distillée susdite on a ajouté peu à peu 1^{cm^3} du tournesol A, soit 27 gouttes : le liquide est devenu rouge presque franc. Il a fallu 2 gouttes de soude

$$NaOH \text{ décime} = 0^g,0002,$$

pour amener une teinte bleue franche.

2° A 100^{cm^3} d'eau distillée on a ajouté 1^{cm^3} du tournesol B, soit 27 gouttes. Il a fallu 2 gouttes de soude

$$NaOH \text{ décime} = 0^g,0002$$

pour amener la teinte bleue.

3° A 100^{cm^3} d'eau distillée on a ajouté 1^{cm^3} du tournesol C, soit 27 gouttes. Il s'est produit une teinte vineuse. Il a fallu 1 goutte de soude NaOH, soit $0^g,0001$, pour produire la teinte bleue.

D'autre part, dans 10^{cm^3} de la même eau distillée on a versé la teinture C jusqu'au bleu persistant. Après avoir versé 7^{cm^3} de cette teinture, on obtient une teinte qui est voisine de la couleur initiale de C, sans lui être absolument identique.

Essais au papier. — L'eau distillée était neutre aux papiers rouge et bleu du laboratoire.

Essais à la goutte. — Des gouttes d'eau distillée ont été mises sur une soucoupe et abandonnées un quart d'heure à l'air libre; puis on a mélangé à chaque goutte 1 goutte de la teinture.

Dans ce cas, les teintures A, B et C conservent leur teinte respective; l'eau distillée employée est neutre vis-à-vis d'elles.

Cet essai montre que la présence de l'acide carbonique dans l'air n'est pas la cause générale des variations de teinte du tournesol, observables dans certaines conditions.

Au cours des essais qui précèdent, exécutés sous des conditions rigoureuses, je n'ai pu observer le retour des virages, passant, par exemple, du bleu au rouge ou du rouge au bleu au bout de quelque temps, retour signalé à différentes reprises par les observateurs.

Ce retour, au contraire, me paraît susceptible de se manifester surtout dans les conditions suivantes, où je l'ai en effet remarqué plusieurs fois, à la limite.

1° Formation graduelle d'un précipité, qui modifie la neutralité dans la liqueur. J'ai déjà signalé ces faits précédemment : par exemple un phosphate terreux précipité au sein d'une liqueur renfermant la même base, chaux, baryte, que le précipité. Le précipité fixe graduellement une dose lentement croissante de la base et diminue par suite l'alcalinité de la liqueur.

De même la phtaléine, qui a viré d'abord au rose dans ces conditions, ne tarde pas à se décolorer, par suite de la disparition de la chaux libre.

2° Dégagement d'un gaz dissous, au contact de l'atmosphère. Par exemple, l'acide carbonique, demeuré en dissolution dans une liqueur exactement saturée par l'acide chlorhydrique, est susceptible de teindre en rougeâtre le tournesol. Mais son dégagement lent ramène la liqueur à une teinte plus violacée. Cet effet se manifeste plus ra-

pidement, quand on a déposé une goutte de la liqueur d'essai sur du papier de tournesol bleu; la matière colorante des parties voisines concourant à faire reparaître la teinte qui a précédé.

De même le gaz ammoniac, demeuré dissous dans l'eau par suite de la neutralisation équivalente d'une liqueur acide au moyen de la potasse ou de la soude, se dégage peu à peu au contact de l'atmosphère; ce qui amène un certain retour de teinte.

3° L'action de l'oxygène de l'air sur les matières colorantes du tournesol, particulièrement sur celles du tournesol bleui, c'est-à-dire rendu alcalin, ne suffit pas davantage pour expliquer d'une manière générale de semblables variations; attendu qu'on ne les observe pas dans l'expérience précédente.

4° On pourrait peut-être invoquer, pour expliquer de tels effets, l'existence d'un composé éthéré dans la constitution de la matière colorante : sous l'influence d'un excès d'eau et d'alcali, ce composé se saponifierait, en neutralisant l'alcali et faisant évanouir la teinte bleue. La masse d'eau additionnelle accroîtrait alors non seulement la dissociation proprement dite du sel alcalin, mais la décomposition du composé éthéré. J'ai publié sur cette question des expériences relatives au dédoublement de certains principes végétaux (1).

Certes, on ne saurait contester l'existence d'un semblable phénomène, que fait prévoir la constitution de l'acide orsellique, l'un des principes immédiats des lichens tinctoriaux, matières premières du tournesol, cet acide étant dédoublable en orcine et acide carbonique. Cependant il ne paraît pas être intervenu au cours des essais précédents, exécutés avec l'eau distillée.

Quoi qu'il en soit, on voit par là quelles sont les conditions dont il est indispensable de tenir compte, toutes

(1) *Chimie végétale et agricole,* t. III, p. 294-295, et t. IV, p. 431, 466 et suivantes.

les fois que l'on recourt aux indicateurs colorés dans l'étude de la neutralisation.

ÉTUDES SUR LA NEUTRALISATION. — SUR LE TITRAGE A L'AIDE DES COLORANTS DES ACIDES ET DES ALCALIS A FONCTION COMPLEXE;

Par M. BERTHELOT.

On sait que les fonctions complexes des acides et des alcalis peuvent être discernées et même dosées, dans une certaine mesure, par divers colorants. La différence qui existe à cet égard entre le tournesol, la phénolphtaléine et le méthylorange a été l'objet de travaux approfondis, destinés à distinguer les acides forts des acides faibles, et les fonctions multiples, spécialement celles de l'acide phosphorique. J'ai montré l'application des mêmes procédés au dosage des alcalis à fonction complexe, tels que les diamines ([1]), et j'ai donné la théorie thermochimique de ces effets (*Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 356). Des applications pratiques fort intéressantes de ces notions ont été faites à l'étude de l'acidité des liquides organiques, tels que l'urine et le suc gastrique (*voir* plus haut dans le présent Volume). Mais il s'agit alors de mélanges fort compliqués, dont l'étude donne lieu à des hypothèses et à des discussions délicates. C'est pourquoi il me parait utile de consigner ici quelques résultats observés sur des composés organiques purs, bien définis, et susceptibles de fournir à cette diagnose des fondements certains.

Le nombre des colorants aptes à virer par l'action des acides ou des alcalis étant considérable, et le terme des virages variant pour chacun d'eux suivant les conditions des équilibres que déterminent les fonctions propres des acides ou des alcalis qui produisent le virage, je me limiterai aux colorants suivants :

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XX, p. 180; 1900.

Le *tournesol,* le mieux connu et le plus usité, qui vire également, quoique avec des teintes différentes, par les acides et par les alcalis, même en présence de l'ammoniaque;

Le *méthylorange,* qui vire au rouge par les acides forts minéraux, de même en présence de l'ammoniaque; il doit être employé à froid;

La *phénolphtaléine,* incolore en solution acide, même avec les acides faibles, mais colorable en rouge par les alcalis; elle ne réussit pas en présence de l'ammoniaque.

Le *bleu Poirrier* C_4B rougit par les alcalis libres; bleuit par les acides les plus faibles.

Je rappellerai encore que les matières colorantes sont susceptibles d'être entraînées par les précipités que forment, par exemple, les sels de chaux ou de baryte : ce qui modifie les conditions des virages, soit immédiatement, soit au bout de quelque temps, à la fois par les réactions consécutives plus ou moins lentes qu'éprouvent les précipités, et par la fixation des laques colorées sur ces derniers.

J'ai expérimenté les corps suivants, choisis à dessein parmi les types des composés constitutifs des liquides de l'économie :

Acides-alcalis, dérivés des acides-alcools, tels que l'acide oxyacétamique, autrement dit amidoacétique, ou oxyacétamine, ou *glycocolle;* l'oxycaproamine, ou acide oxycaproamique, ou acide amidocaproïque, autrement dit *leucine;*

Les trois acides isomères oxybenzamiques, autrement dit oxybenzamines, ou amidobenzoïques, appartenant aux types ortho, méta, para.

L'acide hippurique, dérivé amide normal de l'oxyacetamine et de l'acide benzoïque; la taurine, acide-alcali dérivé d'un acide sulfoné; l'acide aspartique, acide alcool-alcali dérivé de l'acide malique; enfin l'acide urique, dérivé complexe de l'urée.

1. Glycocolle (oxyacétamine ou acide amidoacétique)

$$C^2H^5AzO^2 = 75.$$

Ce corps dérive de l'acide oxyacétique $C^2H^2(H^2O)O^2$ par substitution, dans la fonction alcoolique, de AzH^3 à H^2O; ou, ce qui revient au même, de AzH^2 à H dans l'acide acétique $C^2H^4O^2$. On opère sur le corps cristallisé.

$3^g,750$ + eau = 300^{cm^3}; c'est-à-dire 1 molécule de glycocolle = 4^l (décembre 1900).

Phtaléine. — Réaction acide. 50^{cm^3} exigent 15^{cm^3} NaOH décime ($2^g = 1^l$) pour la neutralisation. Virage progressif.

Cela fait, pour $4^l = 1^{mol}$ du composé : 1200^{cm^3} de NaOH (1^{mol} monovalente = 20^l).

Soit $NaOH + 16,7\,C^2H^5AzO^2$.

Méthylorange. — Réaction alcaline. 50^{cm^3} exigent 15^{cm^3} de SO^4H^2 ($2^g,45 = 1^l$), 1^{mol} bivalente = 40^l.

Soit $\frac{1}{2}SO^2H^2 + 16,7\,C^2H^5AzO^2$.

Tournesol. — Très légèrement acide. 50^{cm^3} exigent $1^{cm^3},7$ de Na OH ($2^g = 1^l$).

Soit $NaOH + 150\,C^2H^5AzO^2$ environ.

Bleu C_4B. — Réaction acide. Pour NaOH, décoloration progressive, sans limite définissable.

On voit par ces nombres que l'équilibre de dissociation déterminé par l'eau :

Soit entre la combinaison sulfurique du glycocolle, envisagé comme base (oxyacétamine), et ses composants ;

Soit entre la combinaison sodique du glycocolle, envisagé comme acide (acide oxyacétamique), et ses composants ;

Représente un système presque entièrement dissocié.

C'est ce que montre également la Thermochimie : la formation de la combinaison chlorhydrique dissoute (par HCl pour 1^{mol}) dégageant $+1^{Cal}$, et la formation de la combinaison sodique dissoute (par NaOH), $+3^{Cal}$ (*Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 669). Ces équilibres varient d'ailleurs avec la proportion du dissolvant.

2. Leucine (oxycaproamine ou acide amidocaproïque)

$$C^6H^{13}AzO^2 = 131.$$

Même fonction que le corps précédent. Dissolution employée : $1^{mol} = 40^{l}$.

Phénolphtaléine. — Légèrement acide. Virage progressif par $NaOH$ ($2^{g} = 1^{l}$) :

Ce qui fait environ $NaOH + 14\,C^{6}H^{12}AzO^{2}$.

Méthylorange. — Légèrement alcalin. Virage par $SO^{4}H^{2}$ ($2^{g},45 = 1^{l}$) :

Ce qui fait environ $\frac{1}{2}\,SO^{4}H^{2} + 70\,C^{6}H^{13}AzO^{2}$.

Tournesol. — Sensiblement neutre.

Bleu $C_{4}B$. — Réaction acide. Le virage, mal défini d'ailleurs, semblerait indiquer le rapport à équivalents égaux $C^{6}H^{13}AzO^{2} + NaOH$, ce qui répondrait à une combinaison de l'ordre des alcoolates alcalins.

3. Acides benzamiques ou oxybenzamiques, autrement dits Oxybenzamines :

$$C^{7}H^{7}AzO^{2} = 137.$$

On a vérifié le point de fusion de ces trois corps isomères; absence d'eau de cristallisation et de cendres appréciables.

Dissolution employée, $1^{g},37$ + Eau = 200^{cm^3}, soit $1^{mol} = 20^{l}$.

	Acide ortho.	Acide méta.		Acide para	
Méthylorange. — Liquide à l'état de virage impossible à titrer.					
Phtaléine : 1^{mol} exige $NaOH$.	$20^{cm^3},0$	$1^{mol} = NaOH$..	$19^{cm^3},8$	1^{mol} $NaOH$.	2[illegible]
Tournesol : $1^{mol} = NaOH$..	$19^{cm^3},8$	d°	$19^{cm^3},6$	d°	2[illegible]
Bleu $C_{4}B$: $1^{mol} = NaOH$...	$20^{cm^3},1$	d°	$20^{cm^3},0$	d°	2[illegible]

On voit que ces trois acides ont une fonction acide bien caractérisée, à un degré plus net que les dérivés de l'acide acétique ou caproïque; contraste qui se retrouve en général lorsque l'on compare les dérivés phénylés aux dérivés méthylés de constitution semblable. Il s'accorde avec ce fait que la fonction alcaline n'est accusée par aucun des colorants précédents. Le méthylorange ne fonctionne pas mieux qu'avec l'acide acétique et les analogues.

Rappelons que les trois acides oxybenzamiques dissous

dégagent avec la soude, Na OH, des quantités de chaleur de l'ordre de celles des acides proprement dits, soit pour 1^{mol} :

$$+10^{Cal},5 \qquad +9^{Cal},3 \qquad +12^{Cal},1;$$

tandis qu'avec l'acide chlorhydrique HCl, leur union (en tant que jouant le rôle alcalin) donne seulement : $+2^{Cal},7$ pour le (méta).

4. Acide aspartique (malamine ou acide malamique) $C_4H_7AzO_4$.

Dissolution employée : $0^g,300$ + Eau = 500^{cm^3}.

Réaction acide. Dosage par colorants incertain.

5. Acide hippurique (amide régulier, dérivé de l'acide benzoïque et du glycocolle)

$$C^9N^9AzO^3 = 179.$$

Dissolution employée : $2^g,000$ + Eau = 500^{cm^3}.

Réaction acide à tous les colorants signalés dans le présent Mémoire.

Tournesol, 1^{mol} sature 1^{mol} NaOH décime exactement à $\frac{1}{200}$ près.

Phtaléine, de même à $\frac{1}{180}$ près.

Méthylorange, réaction nettement acide. Virage progressif, se terminant approximativement vers NaOH.

Bleu C_4B, virage mal défini, mais se terminant au voisinage de NaOH.

Tous les colorants essayés indiquent la monobasicité.

D'ailleurs la chaleur de neutralisation de l'acide hippurique dissous,

$$\text{soit} + 13^{Cal},8 \text{ par mol.},$$

répond à une fonction franchement acide.

6. Taurine : $C^7A^7AzSO^3$ (amine de l'acide iséthionique).

Dissolution employée 1^g + Eau = 500^{cm^3}.

Neutre aux trois teintures (tournesol, phtaléine, méthylorange).

7. Acide urique : $C^5H^4Az^3O^3 = 168$.

La faible solubilité de cet acide ne permet guère de mesures précises. Aussi les chiffres qui suivent sont-ils indiqués seulement à titre de renseignements.

J'ai opéré sur une solution renfermant un poids total de $0^g,0093$ de cet acide, à la température de 40°, l'élévation de température augmentant un peu la solubilité normale.

Tournesol, réaction acide, neutralisation apparente avec environ 2^{mol} d'acide pour 1^{mol} NaOH.

Phtaléine, réaction acide, neutralisation apparente avec environ $1^{mol},5$ d'acide pour NaOH. Mais ce chiffre varie avec la température, la concentration et les autres sels présents; il serait abaissé dans certains cas jusqu'à 5^{mol} d'acide pour 1^{mol} NaOH.

Méthylorange, réaction alcaline. Virage progressif incertain.

Bleu C_4B, réaction acide. Virage incertain.

Voici maintenant quelques essais relatifs au partage des bases entre l'acide phosphorique et les acides hippurique et oxyacétamique (glycocolle), acides susceptibles de se rencontrer avec les phosphates dans différents liquides de l'économie animale, tels que l'urine.

8. Acide hippurique et phosphates :

1° 1^{mol} *ac. hippurique* + 1^{mol} PO^4NaH^2.	1^{mol} *ac. hippurique* + $2PO^4Na$
Méthylorange. — Titre acide : $1^{éq}$ envir.	$1^{éq}$ environ : un peu incertain.
Phtaléine. — Titre acide : $2^{éq}$.	$3^{éq}$.

On voit que l'acide hippurique est titré à peu près comme seul par le méthylorange, vis-à-vis duquel le phosphate monosodique est neutre.

Vis-à-vis de la phtaléine, l'acidité de ce sel s'ajoute à celle de l'acide hippurique.

2° 1^{mol} *acide hippurique* + 1^{mol} PO^4Na^2H.

Méthylorange, réaction plutôt alcaline; titrage par HCl incertain.

Phtaléine, titre acide : $1^{éq},01$.

Ainsi, l'acide hippurique prend sensiblement le second équivalent de soude à l'acide phosphorique; ce qui offre de l'intérêt dans les études relatives à l'acidité de l'urine, où les deux acides coexistent.

3° 1^{mol} *acide hippurique* + 1^{mol} PO^4Na^3.

Méthylorange, liqueur alcaline, titrage par HCl incertain.

Phtaléine, liqueur neutre; une seule goutte de HCl décolore.

Ainsi l'acide hippurique a pris nettement le troisième équivalent d'alcali à l'acide phosphorique.

9. Glycocolle et phosphates. — On a opéré seulement avec le phosphate bisodique : $C^2H^5AzO^2 + PO^4Na^2H$.

Méthylorange, réaction alcaline. La liqueur exige $1^{éq}$ HCl pour la neutralisation.

Phtaléine, réaction acide. La liqueur exige, pour être neutralisée, une quantité de soude très faible et sensiblement la même que celle qu'exige la même dose de glycocolle pur, c'est-à-dire sans phosphate.

Le glycocolle n'enlève donc pas sensiblement d'alcali au phosphate bibasique, et les deux corps dissous se comportent vis-à-vis des indicateurs comme s'ils étaient seuls.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT ET DIVERSES AUTRES MATIÈRES PROVENANT DES TOMBEAUX ÉGYPTIENS;

Par M. BERTHELOT.

En poursuivant mes études sur les métaux de l'antiquité, j'ai été conduit à faire un examen spécial des échantillons d'or pur, ou allié, provenant des tombeaux égyptiens, et particulièrement des feuilles minces employées à la dorure des momies et autres objets. J'ai cherché s'il était possible d'établir quelques relations probables entre la composition chimique de ces feuilles et la date et les procédés de leur fabrication, dans les cas où cette date est établie

d'une façon rigoureuse par les archéologues. Il serait alors possible, au besoin, de remonter en sens inverse, dans d'autres cas, de la composition révélée par l'analyse chimique, soit à la date inconnue de la fabrication, soit à l'origine minéralogique des échantillons. Mais, pour arriver à des conclusions de quelque valeur, il convient de multiplier les déterminations.

J'ai déjà publié un certain nombre de résultats précis à cet égard dans mes études sur les fouilles de Dahchour (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, p. 572; 1895) et sur des échantillons fournis par notre confrère M. Maspéro, directeur du Service des antiquités en Égypte (même Recueil, 7e série, t. XXI, p. 202; 1901; *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 461; 1900). Il a eu l'obligeance de m'envoyer divers échantillons nouveaux, au mois d'avril 1901, et ces échantillons m'ont été remis par M. Cogordan.

Je vais donner les résultats de mon examen.

A. — I. Petit fragment d'or, provenant du cercueil du roi Horus de Dahchour, XIIIe dynastie.

Cet échantillon pèse 0g,0082.

C'est une feuille métallique battue (épaisse d'environ un millième de millimètre). La teinte des deux surfaces est notablement différente, l'une d'elles étant d'un jaune d'or pur, l'autre rougeâtre et même presque sombre par places. Cette dernière teinte est répartie inégalement. Elle ne paraît pas attribuable au métal lui-même, mais à un enduit extrêmement mince de matière organique, provenant sans doute du contact de la momie, et dont le poids n'est pas appréciable sur un aussi petit échantillon. Lorsque l'or est porté au rouge, cette matière brûle, et le métal reprend sa couleur normale.

L'analyse a fourni sur 100 parties :

Or	92,7
Argent	4,9
Autres matières	2,4

B. — Deux petits paquets de feuilles métalliques, désignées sous les noms d'or, d'argent, ou d'électrum, provenant d'un tombeau de la XIe ou XIIe dynastie (XIIe probablement), découvert a Berchêh et appartenant a un certain Tahoutinakhouit.

J'ai partagé ces feuilles d'après leur apparence, en quatre groupes pour les analyses.

II. *Argent du paquet n° 1.* — Lamelle épaisse de $0^{mm},002$ en moyenne. — Épaisseur variable de $0^{mm},001$ à $0^{mm},0015$ et $0^{mm},0025$.

Ag	74,52
Au	14,94
Patine et autres matières	10,54

III. *Or jaune du paquet n° 1.*

Au	80,1
Ag	20,3
	100,4

IV. *Or rouge du paquet n° 1.* — Lamelle épaisse de $0^{mm},001$ environ dans les parties les plus minces.

Au	78,7
Ag	20,9
	99,6

V. *Or jaune du paquet n° 2.* — Lamelle épaisse de $0^{mm},001$ environ.

Au	77,3
Ag	22,2
	99,5

VI. *Or rouge plus foncé du paquet n° 2.* — L'or est terni d'un côté par une matière organique, telle que celle de l'échantillon I, qui lui donne l'apparence d'un doublé. Cette matière est détruite, lorsqu'on chauffe la feuille d'or au rouge.

Épaisseur : $0^{mm},001$ environ dans les parties minces.

Au........................	78,2
Ag........................	21,1
	99,3

On remarquera que les feuilles d'or ont toutes une épaisseur voisine de 1 à 2 millièmes de millimètre, sans être cependant absolument régulières. — Les échantillons III, IV, V, VI ont sensiblement la même composition, étant constitués par un alliage artificiel, ou par un minéral naturel, lequel renferme 4 parties d'or et 1 partie d'argent. La différence de teinte, qui avait fait supposer l'existence distincte d'or et d'électrum, est attribuable à un mince enduit organique, produit par le contact ou les émanations de la momie.

L'échantillon II est formé par de l'argent mêlé d'un cinquième d'or, alliage artificiel ou plutôt minerai naturel.

Aucun de ces échantillons n'est constitué par de l'or pur, pas plus que ceux du trésor de Dahchour que j'ai déjà analysés (*Ann.*, 7e série, t. IV, p. 572), échantillons où le rapport de l'or à l'argent était de 5 à 1; ou bien encore les feuilles d'or de la VIe et de la XIIe dynastie (*Ann.*, 7e série, t. XXI, p. 202) qui contenaient seulement 3,2 et 4,5 centièmes d'argent : chiffres analogues à ceux de l'échantillon I provenant du tombeau d'Horus. Ces résultats confirment les remarques précédentes sur la composition de l'or égyptien.

C. — Objets divers.

Voici maintenant les résultats observés sur quelques autres objets provenant du même tombeau :

VII. *Matière solide, réputée parfum.* — C'est une résine fragile, d'un jaune brunâtre, compacte, à cassure conchoïdale. Chauffée, elle se comporte comme de la colophane (résine des pins), avec une odeur semblable.

VIII. *Deux boules rondes, blanchâtres,* ayant l'apparence d'une matière pétrie, puis agglomérée par dessic-

cation. Le tombeau en renfermait une trentaine. — Diamètre : 22mm.

Ces boules avaient été regardées par les personnes qui les ont trouvées comme des parfums ; ou plus exactement des supports de parfums, suivant un usage encore suivi en Égypte d'après lequel on imprègne de parfums liquides certaines substances poreuses. Suivant M. Maspéro, les boules, au moment où elles ont été tirées du tombeau, offraient encore quelque odeur. Mais cette odeur avait disparu lorsque les boules me sont parvenues et j'ai constaté que leur masse n'était pas constituée par des matières organiques.

L'analyse de cette matière a fourni sur 100 parties :

Traitement par HCl. Portion insoluble.........	78,4
La portion dissoute avec effervescence contenait de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et un sel ferrique, qui ont été dosés. On en déduit :	
Carbonate de chaux..........................	10,1
Carbonate de magnésie......................	4,4
Alumine..	4,15
Oxyde ferrique...............................	1,25
Total..............	98,3

Il y avait un peu de matière organique, dont le poids, joint à la perte, répond à 100.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique (silice et silicates) a été reprise par un mélange de fluorhydrate d'ammoniaque et d'acide sulfurique concentré ; ce qui a fourni sur 100 parties :

Silice......................	86,7
Alumine..................	5,0
Oxyde ferrique...........	1,7
Chaux......................	2,1
Magnésie..................	1,1
Soude......................	3,4

Cette partie est constituée en réalité par des fragments de quartz ou de verre pilé, non porphyrisés, visibles au microscope, riches en silice, et associés à un peu de carbo-

nate de chaux qui a dû servir de ciment. La densité de cette matière a été trouvée égale à 2,60 environ.

IX. M. Maspéro avait joint à son envoi une petite lamelle métallique rouge, longue de 60^{mm} environ, large de 6^{mm} à 7^{mm} suivant les points, épaisse de $0^{mm},66$ et recouverte par places d'une patine vert-de-grisée. — J'y ai trouvé sur 100 parties :

Cuivre	87,7
Etain	Trace.
Patine oxydée	12,3 environ.

J'ignore à quel objet cette lamelle avait appartenu autrefois.

X. En examinant les feuilles d'or, allié d'un quart d'argent, désignées plus haut en B, j'y ai rencontré trois petits anneaux parfaitement réguliers et semblables, qui ont attiré mon attention. J'ai pesé l'un de ces anneaux, soit $13^{mg},9$. Il constituait un tore régulier. Son diamètre extérieur était égal à $3^{mm},05$; le diamètre du tore était $0^{mm},75$, et par conséquent, le diamètre de la circonférence intérieure : $1^{mm},55$.

Cet anneau était constitué par du verre dévitrifié, exempt d'étain ou d'autre métal dans sa masse intérieure, mais recouvert d'une mince patine verdâtre, renfermant une trace de cuivre.

L'existence de semblables objets soulève de nouveaux problèmes. En effet, ces petits anneaux devaient dépendre de quelque objet d'art ou de parure, tel qu'un collier de perles de verre ; car ils n'ont pas été assemblés par soudure, mais enfilés sur un fil de lin ou de métal. Leur fabrication même a dû offrir quelque difficulté, en raison de la minceur des anneaux ($0^{mm},75$), comparée à leur diamètre ($3^{mm},05$).

Je joindrai aux analyses précédentes celle d'un échantillon de métal chaldéen, remis par M. Heuzey. Il s'agit de la statuette du roi Rim-Sin, datée de 2200 avant notre

ère. La poussière, détachée à la lime, renfermait :

Cuivre	92,9
Sable	0,2
Potasse oxydée	8,9
(sans autre métal).	

C'est du cuivre à peu près pur, comme les statuettes plus anciennes de Goudéah [1] et du palais du roi Our-Nina [2].

SUR LES RADICAUX ACÉTYLOMÉTALLIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai repris, en 1899, dans un travail exécuté en commun avec M. Delépine [3], l'étude des dérivés métalliques de l'acétylène, qui m'avaient d'abord occupé d'une manière générale, il y a une trentaine d'années, à une époque où l'acétylène était une substance rare, d'une préparation pénible. Nous avons montré que cette étude confirme la vue première, en vertu de laquelle j'avais envisagé ces dérivés comme correspondant aux dérivés métalliques de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire aux sulfures SM^2 et SMH et aux azotures AzM^3, AzM^2H et $AzMH^3$.

Ces composés correspondent aux acétylures C^2M^2 et C^2MH, tandis que les ammoniums composés du type AzR^4 correspondent à des radicaux acétyliques du type C^2R^3, dans lequel R^3 représente une certaine somme d'hydrogène et de métal.

Tels sont, d'après nos analyses, les dérivés de l'argentacétyle C^2Ag^3 : azotate, sulfates simples et doubles;

(1) *Introduction à la Chimie des anciens et du moyen âge*, p. 224.
(2) *Histoire de la Chimie au moyen âge*, t. I, p. 391.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIX, p. 5; 1900.

ainsi que les dérivés du cuprosacétyle (trisubstitué) C^2Cu^3 : par exemple l'iodure double $(C^2Cu^3)I.CuI$.

Peut-être ne sera-t-il pas inutile de montrer comment les analyses intéressantes que M. Chavastelon a publiées dans ces derniers temps sur divers composés acétylocuivreux peuvent être interprétées par la même théorie.

1. Citons d'abord un composé nouveau qu'il a obtenu au moyen du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, lequel répond à la formule brute

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.$$

Cette formule peut être écrite d'une autre façon, savoir :

$$(C^2H^2Cu)Cl.CuCl \quad [1];$$

c'est un *chlorure double de cuprosacétyle* (monosubstitué), correspondant à l'iodure double d'argentacétyle

$$(C^2Ag^3)Cl.AgCl$$

et à l'iodure double de cuprosacétyle (trisubstitué)

$$(C^2Cu^3)I.CuI,$$

composés que nous avons préparés et analysés.

Si l'on regarde la molécule de chlorure cuivreux comme renfermant 2 atomes de chlore,

$$\left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}Cl^2,$$

les composés précédents répondent aux formules dérivées

$$\left.\begin{matrix}C^2HCu^2\\Cu\end{matrix}\right\}Cl^2,\qquad \left.\begin{matrix}C^2Cu^3\\Cu\end{matrix}\right\}I^2.$$

L'accumulation du cuivre dans le second composé correspond au caractère plus foncé de sa coloration.

2. Le chlorure double précédent, traité par l'eau, se décompose, en fournissant un autre composé, susceptible également d'être préparé au moyen des solutions de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium. C'est un

[1] Ou bien $C^2H\,Cu^2Cl.HCl$, *chlorhydrate de cuprosacétyle* substitué.

corps pourpre, que j'ai découvert en 1866, et désigné sous le nom de *chlorure de cuprosacétyle*. M. Chavastelon représente ses analyses par la formule brute

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O.$$

Cette formule peut être écrite autrement

$$(C^2Cu^3)Cl.CuCl + H^2O \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^2Cu^3 \\ Cu \end{matrix}\right\} Cl^2.H^2O.$$

Il s'agit donc d'un *chlorure double de cuprosacétyle* (trisubstitué), correspondant précisément à notre iodure de cuprosacétyle, $(C^2Cu^3)I.CuI$, rappelé plus haut.

J'avais également signalé l'existence de certains sels doubles, *chlorures doubles de cuprosacétyle et de potassium*.

Deux de ces sels ont été analysés par M. Chavastelon : l'un est exprimé par la formule brute

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

l'autre par

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2.$$

La première répond évidemment à la constitution suivante :

$$(C^2H^2Cu)ClCuCl + Cu^2Cl^2.KCl,$$

et la seconde à

$$(C^2H^2Cu)ClCuCl + 2(Cu^2Cl^2.KCl).$$

Les réactions de ces divers composés sont d'ailleurs conformes à la constitution que je leur attribue.

REMARQUES SUR LA FORMATION DES ACIDES DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

L'étude de la formation des acides dans les végétaux a été l'objet d'un grand nombre de travaux que nous demandons la permission de résumer en quelques lignes, en

raison de publications récentes, afin de rappeler les méthodes qu'il convient de suivre en pareille matière et la façon de poser les problèmes. L'un de nous, seul en 1860, avec la collaboration du regretté de Fleurieu en 1865, et surtout en 1885-1886 avec la collaboration de M. André, s'est occupé de cette formation et spécialement de celle de l'acide oxalique ([1]), aux différentes périodes de la végétation, dans un certain nombre de plantes de différentes familles : *Chenopodium quinoa, Amarantus caudatus, Mesembryanthemum cristallinum, Rumex acetosa, Oxalis stricta, Avena sativa, Solanum lycopersicum, Capsicum annuum,* ainsi que celle de l'acide tartrique dans la vigne ([2]), et de l'acide azotique, dans les Amarantes spécialement.

Au point de vue des méthodes, non seulement l'acidité totale a été mesurée ([3]), mais aussi la proportion spéciale des acides oxalique, carbonique, azotique, etc., libres ou combinés à l'état salin, et la dose des alcalis minéraux. Cette dernière évaluation est fondamentale, comme il va être dit. En fait, tous les dosages ont été rapportés à la fois au poids sec de la plante totale et au poids sec de chacune de ses parties, notamment dans les limbes des feuilles, comparées aux pétioles et grosses nervures; l'eau dans chacune de ces parties à l'état frais ayant été déterminée rigoureusement. Toutes ces données sont nécessaires pour que les conclusions aient une signification rigoureuse.

Quant aux résultats, bornons-nous à rappeler d'abord que dans un certain nombre d'espèces, le Rumex notamment, les acides prédominent surtout dans les feuilles, où ils paraissent se former ([4]); or, cette prédominance des acides libres dans les feuilles s'explique, comme nous l'avons montré :

([1]) *Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 237-279.

([2]) *Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 493.

([3]) D'après les essais alcalimétriques, même Ouvrage, t. IV, p. 242, 265-267, 269.

([4]) *Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 257, 260, 264, 270, 275, et *passim*.

les composés acides susceptibles de se former dans les tissus de la plante ne pouvant être neutralisés que par les alcalis empruntés au sol et qui remontent peu à peu avec la sève depuis les racines jusqu'aux parties les plus éloignées, qui sont les feuilles, en saturant à mesure et d'abord les acides qu'ils rencontrent dans les régions inférieures.

La formation même des acides végétaux est un phénomène complexe, dépendant à la fois de la réduction de l'acide carbonique par les parties vertes (fonction chlorophyllienne) et de l'oxydation des hydrates de carbone qui en résultent par l'oxygène libre (fonction respiratoire) réagissant au sein des feuilles, de la tige et des fleurs.

Sans revenir ici sur les conclusions de nos études, au point de vue de la répartition des acides dans les organes des plantes et de leur relation avec la formation des principes albuminoïdes ([1]), il paraît utile de rappeler qu'*il n'existe aucune relation entre la dose totale des acides végétaux contenus dans une plante, à l'état libre ou combiné, et le titre acidimétrique des jus* extraits de ses différentes parties : ce qui résulte de l'observation qui précède sur le *processus* de leur neutralisation, laquelle est indépendante de leur formation même. C'est ainsi que les jus du *Chenopodium quinoa* sont sensiblement neutres quoiqu'ils renferment des doses notables d'acides (sous forme saline, bien entendu); de même l'*Amarantus caudatus*. Le *Mesembryanthemum* fournit des jus neutres au début, plus tard acides, etc.

En réalité, les liquides végétaux tendent à être généralement acides. Mais le degré de cette acidité est loin d'offrir la même importance que la proportion totale des acides, parce que les acides contenus dans un végétal s'y trouvent en majeure partie à l'état salin, c'est-à-dire combinés avec des bases, en formant des sels solubles avec la

---

([1]) *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 276-279.

potasse ([1]) et des sels, solubles ou insolubles suivant les acides, avec la chaux ([2]). C'est donc *la dose équivalente des acides végétaux* ([3]), *tant libres que combinés, qu'il importe surtout de connaître.*

Pour y parvenir, il est indispensable de *doser* les *alcalis* contenus dans les cendres des plantes; en retranchant d'ailleurs du poids de ces dernières la silice, les acides phosphorique, sulfurique et, s'il y a lieu, l'acide azotique : ces divers acides minéraux existant le plus ordinairement à l'état de traces. On y ajoute le titre acidimétrique initial, lequel ne répond d'ordinaire qu'à une faible dose de la proportion totale des acides contenus dans les tissus de la plante : le maximum de ce titre acidimétrique ne répond pas d'ailleurs toujours aux parties les plus jeunes ([4]). Pour une appréciation sommaire de la formation des acides végétaux, c'est-à-dire pour obtenir un chiffre représentant la somme de leurs équivalents, ce serait plutôt le titre alcalimétrique des cendres — estimé sur le produit total de l'incinération d'un poids bien défini de matière sèche, au moyen d'un acide chlorhydrique normal, soit directement, soit par différence à l'aide d'un dosage inverse de cet acide demeuré libre, — qui fournirait les résultats les plus approchés.

SUR LES ORIGINES DE LA SOURCE DE LA LOUE;

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. ANDRÉ BERTHELOT.

La Loue est la seconde source de France pour le volume

([1]) Et, pour une dose généralement faible, avec la soude.

([2]) Et parfois la magnésie. L'oxalate de chaux tend à rester là où il a été formé; tandis que les sels solubles de potasse peuvent circuler avec la sève.

([3]) On ne saurait conclure de là, pas plus que du rapport entre l'acide carbonique décomposé et l'oxygène régénéré, ni à la nature individuelle de ces acides, ni à la proportion d'oxygène intervenue dans leur formation.

([4]) *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 242, 267.

de ses eaux : le minimum est à l'étiage 2500^l par seconde, le débit ordinaire 15000^l. Elle paraît alimentée par les eaux des plateaux voisins, englouties dans des entonnoirs creusés dans le calcaire. Mais depuis longtemps on se demandait si elle ne dérivait pas, en grande partie, de l'eau absorbée par les fissures du lit du Doubs, en aval de Pontarlier, principalement vers Arçon, à 5^{km} et 6^{km} en aval de cette ville, au niveau de 800^m d'altitude; la source jaillissant à 12^{km} nord-ouest à vol d'oiseau de Pontarlier, à la cote 544. M. Fournier, professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, avait affirmé cette opinion dans des publications scientifiques; cependant des essais de coloration à la fluorescéine n'avaient pas donné des résultats probants.

La question vient d'être résolue par l'incendie de l'usine d'absinthe Pernod. Cet incendie ayant éclaté le dimanche 11 août, à midi et demi, les bacs crevés ont laissé écouler des quantités énormes d'absinthe dans le Doubs, qui longe l'usine, principalement dans la soirée. Or, le mardi, à midi, moins de quarante-huit heures après le déversement à Pontarlier, les gardiens de l'usine de la source de la Loue percevaient une odeur d'absinthe, qui s'accentuait et devenait très forte vers 3^h. Le mercredi matin, l'odeur s'est répandue le long du cours de la Loue, à Mouthier. Elle était aussi forte que celle d'un verre d'absinthe pris sur la table d'un café; plus faible dans la caverne, avec un léger goût d'anis communiqué à l'eau. Au-dessous de la chute initiale de la Loue, l'eau moussait en flocons blancs, d'aspect savonneux; dans les remous, elle accumulait d'énormes paquets d'écume vert sale.

La conclusion est que la Loue représente un bras souterrain du Doubs, grossi par les eaux engouffrées dans les *empocieux* (nom des entonnoirs) du plateau et ressortant à une douzaine de kilomètres à l'ouest, 250^m plus bas, par la caverne de la Loue; tandis que le bras superficiel du Doubs se détourne vers le nord. La Loue retourne ensuite vers le Doubs, dont elle est en plaine le principal affluent.

Le passage relativement rapide des matières projetées dans le Doubs, jusqu'à la source de la Loue, montre combien les grandes sources de ce genre, malgré la limpidité apparente de leurs eaux, peuvent devenir dangereuses pour l'alimentation publique.

Observations de M. BERTHELOT au sujet de cette Communication.

Cette lettre était accompagnée par l'envoi de deux bouteilles, l'une contenant de l'eau puisée dans la caverne de la Loue; l'autre recueillie avec beaucoup d'écume au bas de la chute, au moment du passage des eaux contaminées.

Il m'a paru de quelque intérêt d'en faire l'examen.

L'eau de la caverne ([1]) est claire, limpide, douée d'une odeur anisée très sensible; son goût fournit un indice semblable, faible, mais très appréciable. La dose d'alcool contenue dans l'eau qui m'a été adressée n'est pas mesurable.

L'eau de la chute est jaunâtre, fortement opalescente, à la façon d'une émulsion résineuse. Elle mousse fortement par l'agitation. Son odeur anisée est bien marquée. Je l'ai filtrée, l'émulsion traversant en grande partie le filtre au début. Cependant, vers la fin, la liqueur passe claire, tout en demeurant teintée.

Cette liqueur a été soumise à une série méthodique de distillations fractionnées; on recueille d'abord le dixième du liquide primitif, puis on redistille cette fraction en recueillant le quart, etc; on aboutit à quelques dixièmes de centimètre cube de liquide, où se trouvent concentrés l'alcool et les essences, suivant ma méthode ordinaire. L'odeur devient ainsi beaucoup plus forte.

L'addition de cristaux de carbonate de potasse pur

([1]) Il semble que cette eau réponde à un passage postérieur à celui de la masse principale, qui a donné l'éveil en soulevant des écumes jaunâtres à la chute.

(CO^2K^2) au produit ainsi concentré n'a pas précipité d'alcool, mais une fine gouttelette d'essence, que son odeur et son origine caractérisent comme essence d'anis. Quant à l'alcool, s'il y en avait, sa dose était inférieure à $0^g,010$, c'est-à-dire à un cent-millième.

D'autre part, le filtre, qui avait retenu la majeure partie de l'essence émulsionnée, a été lavé avec de l'éther, et celui-ci évaporé a laissé une masse notable d'un liquide épais, d'une couleur verte très intense, constitué par le mélange d'une essence et d'une résine.

L'essence verte est peu fluide, volatilisable seulement à une température assez élevée, d'ailleurs sans décomposition appréciable et sans carbonisation. Elle laisse une résine verte non volatile, offrant les propriétés des résines de l'absinthe. Le poids total de ces matières surpassait un décigramme.

Ces caractères ne laissent, je crois, subsister aucun doute sur l'épanchement de la liqueur originelle dans les eaux de la Loue.

Aucun corps de ce genre ne saurait préexister dans une eau potable.

Ces faits, d'ailleurs, sont tout à fait d'accord avec les observations faites sur place. Si je les ai rapportés en détail, c'est afin de bien préciser la démonstration, le passage de la liqueur d'absinthe dans la Loue ayant été mis en doute. On peut en tirer certaines conséquences.

La première est relative à la répartition des matières projetées dans le Doubs, entre son cours superficiel et son cours souterrain.

Donnons quelques chiffres pour montrer, sinon les valeurs absolues, du moins l'ordre de grandeur des quantités en question. Soit un débit de 15^{m^3} par seconde de la source de la Loue, c'est-à-dire 900^{m^3} par minute et 2160000^{m^3} par vingt-quatre heures; soit encore 500000^l d'alcool pur (pour 1 million de litres de liqueur?) déversé dans le Doubs.

Si tout ce liquide s'était réparti uniformément dans l'eau, et si la totalité de l'eau s'était écoulée par la source de la Loue, chaque litre de cette eau aurait dû contenir environ $0^{cm^3},23$ d'alcool,

Soit, pour le volume du liquide pour lequel j'ai opéré, $0^{cm^3},20$.

Or le poids d'alcool n'a pu être apprécié, c'est-à-dire qu'il représentait une fraction inférieure au vingtième de celle-là. Quelque incertitude que comportent les évaluations précédentes comme volume d'eau, comme durée et répartition, il en résulte pourtant, ce me semble, que la proportion d'eau du Doubs qui a passé par la source de la Loue ne paraît pas constituer, à cette époque de l'année, une fraction très considérable de l'eau du Doubs lui-même.

Peut-être, d'ailleurs, le mélange initial a-t-il laissé surnager la plus grande partie de l'alcool dans les couches superficielles du fleuve, les couches profondes étant absorbées de préférence par les fissures de son lit.

Cependant, la dose d'absinthe était encore suffisante, dans les écumes dont la formation a dû tendre à la concentrer, pour fournir un poids très appréciable de matière hydrocarburée.

Il en résulte que, dans la cas où un liquide provenant de vidanges, ou d'une matière infectée par les germes de la fièvre typhoïde, du choléra, ou de toute autre maladie, serait déversé dans la rivière à un certain moment, une portion de ce liquide parviendrait jusqu'à la source de la Loue, en dose suffisante pour y disséminer les microbes ou autres agents pathogènes qu'il pourrait contenir. L'emploi des sources du genre de la Loue, du Loiret, ou analogues, expose donc les personnes qui font usage de ces eaux aux mêmes risques de contagion que l'emploi des eaux de grandes rivières dont elles dérivent.

SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE DANS LA RÉACTION DE L'OXYGÈNE LIBRE SUR LE PYROGALLATE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

Au cours d'expériences électrolytiques, j'ai été conduit à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction de l'oxygène libre sur le pyrogallol, en présence de la potasse (août 1901).

J'ai opéré avec le pyrogallol

$$(C^6H^6O^3 = 1^l) \text{ et la potasse } (3\,KOH = 1^l)$$

mélangés à volumes égaux ([1]), dans une fiole calorimétrique pesée, dont le col était rempli d'azote. Le mélange ayant été ramené à la température ambiante, j'y ai fait arriver un courant d'oxygène pur ([2]) pendant quelques minutes. Le courant d'oxygène a été prolongé seulement pendant cinq minutes, en agitant continuellement. Puis le courant gazeux suspendu, l'agitation était continuée jusqu'à ce que l'élévation de température eût cessé et que la marche du thermomètre fût devenue identique à celle qu'il présentait à la même température, sans oxygène. A ce moment, l'atmosphère du col de la fiole ne contenait plus que de l'azote, comme au début. On a pesé de nouveau la fiole.

Une première mesure, effectuée dans ces conditions, a duré dix-huit minutes, la température ambiante étant 22°; elle répondait à une absorption de $0^g,334$ d'oxygène, cette quantité étant déterminée par les pesées de la fiole; soit 2,8 pour 100 de la dose totale susceptible d'être absorbée par le mélange employé. Elle a fourni pour

$$O = 16^g \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +60^{Cal},2.$$

([1]) Voir mon *Traité de Calorimétrie chimique*, p. 53; 1893.

([2]) L'oxygène était saturé d'humidité, à la température des expériences. On en a tenu compte dans les calculs calorimétriques.

En continuant la réaction, au bout de quinze minutes, une nouvelle dose de $0^g,454$ d'oxygène était absorbée, soit 3,8 centièmes additionnels, on a obtenu pour

$$O = 16^g \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +50^{Cal},0.$$

Dans une troisième expérience, faite avec des liqueur dix fois aussi étendues ($C^6H^6O^6 = 10^1$ et $3\,KOH = 10$[illegible]) et qui a duré quarante minutes, on a absorbé $0^g,36$ d'oxygène; soit 30,7 centièmes déterminés par pesée de l dose totale susceptible d'être absorbée. La chaleur dégagé pour $O = 16^g$ était cette fois $+56^{Cal},0$.

L'absorption de l'oxygène se ralentissant de plus e plus, on n'a pas cru devoir prolonger les expérience davantage; leur durée devenant trop grande pour permettre des mesures précises.

D'après ces nombres la chaleur dégagée est considérable, et elle va en diminuant, pour un même poid d'oxygène, à mesure que l'absorption augmente. Je rappellerai que, suivant les expériences que j'ai publiées il y a trois ans ([1]), une molécule de pyrogallol peut absorber 3^{at} d'oxygène, l'absorption ayant lieu en majeure partie pendant les premières minutes; mais les conditions d'absorption et d'agitation dans le calorimètre sont bien moins favorables.

Mon dernier essai calorimétrique répondait seulement à un atome d'oxygène absorbé. En outre, et c'est là une circonstance digne de remarque, la chaleur dégagée, au lieu de se développer aussitôt, comme dans la neutralisation d'un acide par un alcali, se dégage peu à peu; accusant ainsi l'existence d'une réaction progressive, ou plutôt de plusieurs réactions consécutives accomplies après l'absorption même de l'oxygène. L'existence de ces réactions successives est conforme, d'ailleurs, à l'analyse approfondie purement chimique des phénomènes décrits dans mon Mémoire cité dans la note (p. 310 et suivantes).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XV, p. 294; 1898.

Sans y revenir autrement, je me bornerai à signaler les rapprochements suivants :

L'union d'un atome de l'oxygène avec l'éthylène, donnant naissance à l'aldéhyde, dégagerait, d'après le calcul,

$$C^2H^4 + O = C^2H^4O \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +65^{Cal},7$$

Avec l'amylène : $C^5H^{10} + O = C^5H^{10}O$ tous gaz. $+60^{Cal},0$.

L'union de deux atomes d'oxygène avec l'éthylène donnant naissance à l'acide acétique

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2 \text{ tous gaz} \ldots \quad +60^{Cal},6 \times 2.$$

Toutes ces valeurs sont voisines de la chaleur d'oxydation de l'hydrogène

$$H^2 + O = H^2O \text{ tous gaz} \ldots \quad +58^{Cal},1.$$

Il en est de même, d'après ce qui précède, de l'oxydation du pyrogallol.

En conformité avec ce rapprochement, j'ai constaté que le pyrogallol détermine, au cours des électrolyses, dans certaines conditions qui seront décrites ailleurs, des phénomènes de polarisation semblables à ceux que produit l'hydrogène libre.

Je reviendrai prochainement sur ces phénomènes, observés au cours d'une étude plus générale.

SUR UNE LAMPE PRÉHISTORIQUE, TROUVÉE DANS LA GROTTE DE LA MOUTHE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans la séance de l'Académie du 20 septembre 1901, M. Em. Rivière a exposé les découvertes qu'il avait faites dans la grotte de la Mouthe (Dordogne). Entre autres objets, il a montré une lampe préhistorique creusée dans un galet de grès rouge (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 507), d'origine magdalénienne et portant gravé sur sa

face externe le dessin d'une tête de bouquetin. La face interne creusée indique la destination de cette lampe. Ladite face était recouverte d'une matière noire, que M. Rivière a détachée autant que possible et qu'il m'a remise, en me priant d'en faire l'examen chimique. J'ai reconnu que cette matière, semblable aux derniers résidus d'une lampe à huile, est constituée par une substance charbonneuse, combustible, à l'exception d'un peu de cendre calcaire non ferrugineuse (carbonate de chaux), provenant de la roche).

Ce qui caractérise surtout cette substance charbonneuse, c'est qu'elle contient des composés fixes, analogues aux principes immédiats des tissus animaux et émettant par distillation sèche des vapeurs ammoniacales (carbonatées), avec une odeur spécifique spéciale. En somme, ces résidus charbonneux sont semblables à ceux que laisserait la combustion d'une matière grasse d'origine animale, mal séparée de ses enveloppes membraneuses, telle que le suif ou le lard. Ce serait donc une matière de ce genre qui aurait été utilisée pour l'éclairage de la grotte.

NOUVELLE SÉRIE D'EXPÉRIENCES RELATIVES A L'ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'OXYDE D'ARGENT (1);

Par M. BERTHELOT.

L'étude de cette réaction ayant donné lieu à diverses discussions, j'ai entrepris une nouvelle série d'expériences, qui me semblent de nature à dissiper tout doute

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 164; 1880. — 7e série, t. XI, p. 217; 1897; t. XXIII, p. 52; 1901. — En général, c'est aux Mémoires publiés dans les *Annales* qu'il convient de s'en référer, et non aux publications sommaires et non définitives des *Comptes rendus*, dans l'étude des travaux publiés en France : usage trop souvent négligé lors des citations de ces travaux.

relatif à la formation de peroxydes d'argent particuliers.

Elles établissent, en effet, par des mesures comparatives rigoureuses, ne laissant pas place à des appréciations personnelles ou systématiques, que le peroxyde d'argent, formé pendant les premières périodes de la réaction, se comporte, à l'égard des acides étendus, d'une façon tout à fait différente de l'oxyde d'argent ordinaire, avec lequel on a prétendu le confondre.

Dans le cours de cet examen, j'ai repris, avec le concours du calorimètre et du chronomètre, les mesures de toutes les données numériques :

Chaleurs dégagées;

Volumes gazeux;

Composition pondérale des produits;

Durée des transformations;

que j'avais observées séparément dans mes essais antérieurs; essais dont j'ai retrouvé, d'ailleurs, toutes les données, et vérifié pour la quatrième fois, à vingt ans d'intervalle, la complète exactitude.

J'ai résumé, cette fois, toutes les opérations dans *une série continue de mesures précises, exécutées sans interruption, dans un vase unique, et sans intervention d'autres manipulations ou agents auxiliaires* que ceux mis en œuvre dans le calorimètre.

Le calorimètre, en effet, permet de saisir et de suivre chaque phénomène dans l'acte même de son accomplissement, en constatant et mesurant les travaux moléculaires, sans attendre que leurs effets aient disparu, par suite de la décomposition graduelle des substances instables.

Voici quelles ont été mes expériences.

PREMIÈRE SÉRIE.

I. Formation de l'oxyde d'argent ordinaire par la réaction de la soude sur l'oxyde d'argent; ces deux corps employés à équivalents égaux, dans des dissolutions étendues,

au sein du calorimètre, et la liqueur n'offrant d'autre réaction alcaline que celle qui résulte de la très faible solubilité de l'oxyde d'argent.

II. Action immédiate à froid de l'acide étendu (azotique, sulfurique ou lactique) sur l'oxyde d'argent ainsi précipité, sans séparer l'eau mère; de façon à établir les conditions et la vitesse de la régénération des sels neutres d'argent au sein du calorimètre; le système étant ainsi ramené à l'état d'une dissolution chimiquement neutre.

DEUXIÈME SÉRIE.

I. Formation de l'oxyde d'argent ordinaire, dans le calorimètre de platine, comme ci-dessus.

III. Action immédiate de l'eau oxygénée étendue, à poids moléculaires égaux, sur cet oxyde d'argent, dans le même calorimètre.

IV. Action ultérieure et immédiate de l'acide azotique, sulfurique ou lactique, étendu; en opérant à froid, toujours dans le même calorimètre, sur les produits de la réaction précédente.

Résumons les données observées, sans y mêler aucune hypothèse ou interprétation.

PREMIÈRE SÉRIE.

I. On a introduit dans le calorimètre de platine :

$$AzO^3Ag(1^{mol} = 2^l)\,150^{cm^3} + \text{eau } 100^{cm^3};$$

puis 150^{cm^3} NaOH pure ($1^{mol} = 2^l$), vers la température de 13°.

Les opérations calorimétriques concordantes ont fourni pour la chaleur dégagée dans la précipitation de Ag^2O :

$$2(AzO^3Ag + NaOH) = Ag^2O + H^2O + 2AzO^3Na : +17^{Cal},3;$$

soit $+8^{Cal},6$ pour une molécule AzO^3Ag mise en œuvre; c'est-à-dire précisément le nombre observé pour la dé-

composition du même sel par la potasse ([1]). Le maximum a été atteint en une demi-minute et il a duré une minute et demie. Telle est la durée totale de la mesure proprement dite.

II (1). On a versé aussitôt dans le calorimètre

$$150^{cm^3} \text{ d'acide azotique étendu } (1^{mol} = 2^l)$$

et l'on a agité vivement, avec le concours de mon écraseur de platine, afin de disperser et de dissoudre les flocons agglomérés d'oxyde d'argent. Au bout d'une minute, la température avait monté de $+0^\circ,54$;

Après deux minutes, encore $+0^\circ,17$;

Total : $+0^\circ,71$.

Ensuite, le thermomètre est resté stationnaire pendant la troisième minute; puis il est descendu lentement et régulièrement, de $0^\circ,005$ par minute environ, par suite du refroidissement normal.

L'oxyde d'argent, au bout de trois minutes, s'est trouvé ainsi entièrement dissous, à l'exception de deux ou trois flocons légers et insignifiants. L'addition d'un excès d'acide étendu a éclairci complètement la liqueur, sans produire de chaleur appréciable au thermomètre.

La chaleur ainsi dégagée a été trouvée, par un calcul définitif et pour la réaction

$$2AzO^3H \text{ étendu} + Ag^2O \text{ hydraté} : +10^{Cal},32.$$

Or, le chiffre donné dans mon Traité est $+10^{Cal},4$.

La somme des valeurs $17,3+10,3=27,6$ répond à la chaleur de neutralisation de la soude, comme il convient : ce qui vérifie l'exactitude des données observées.

On remarquera que la combinaison de l'oxyde d'ar-

([1]) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 367; 1897. La présence de l'acide carbonique dans la liqueur alcaline abaisserait ce chiffre d'un tiers environ. Mais est-il besoin de dire qu'il n'y a jamais eu, *constatation faite*, d'acide carbonique, ni dans les alcalis employés au cours de mes expériences, ni dans l'oxygène dégagé?

gent précipité avec l'acide azotique n'exige d'autre temps que celui nécessaire pour établir le contact exact du précipité avec la liqueur.

La façon dont l'oxyde d'argent ordinaire se comporte en présence de l'acide azotique, dans les conditions de mes essais, est ainsi établie.

II (2). Au sein du calorimètre renfermant l'oxyde d'argent, précipité comme en I, on a versé :

150$^{cm^3}$ d'acide sulfurique étendu ($1^{mol}\,SO^4H^2 = 4^l$),

toujours avec le concours de l'écraseur. Ici l'action est un peu moins rapide, à cause de la formation du sulfate d'argent, sel presque insoluble.

La température a monté,

Dans la première minute, de..........	$+0^\circ{,}62$	
Dans la deuxième minute, de..........	$+0{,}42$	
Dans la troisième minute, de..........	$+0{,}11$	$1^\circ{,}19$
Dans la quatrième minute, de..........	$+0{,}02$	
Dans la cinquième minute, de..........	$+0{,}02$	
Dans les sixième et septième minutes réunies..........	$-0{,}01$, etc.	

Puis le thermomètre a baissé d'une manière régulière, de $0^\circ{,}005$ environ par minute; d'ailleurs exactement de la même quantité que le thermomètre plongé dans le calorimètre rempli avec le même volume d'eau pure, à la même température, d'après un essai comparatif. La réaction était donc terminée. Elle a dégagé, tout calcul fait,

$$SO^4H^2 \text{ étendu} + Ag^2O \text{ hydraté} = SO^4Ag^2 : +18^{Cal}{,}75.$$

Ce nombre concorde presque exactement avec la valeur

$$14{,}5 + 4{,}5 = 19^{Cal}{,}0,$$

qui résulte des nombres inscrits dans mon Traité (t. II, p. 372) pour la formation du sulfate d'argent cristallisé.

La légère différence des deux chiffres s'explique d'ailleurs parce qu'une petite quantité de sulfate d'argent reste en dissolution.

II (3). La formation du lactate d'argent a été contrôlée de la même manière.

La réaction de l'acide lactique pur (employé cette fois en excès) sur l'oxyde d'argent, récemment précipité dans le calorimètre même, comme plus haut, s'est accomplie en quatre minutes, avec les élévations thermométriques que voici :

Première minute	$+0^{\circ},47$	
Deuxième minute............	$+0,17$	
Troisième minute........ ...	$+0,04$	$+0^{\circ},69$
Quatrième minute	$+0,01$	
Cinquième minute............	$-0,01$, etc.	

Les calculs déduits des données précédentes ont fourni :

Chaleur de neutralisation $+4^{Cal},2$ pour 1 équivalent; soit $+8^{Cal}$ pour 1^{mol} Ag^2O.

J'ai cru devoir la contrôler, en ajoutant à la liqueur une dose de soude exactement équivalente à l'acide lactique employé,

Ce qui a dégagé $+9^{Cal},5$.

Or la chaleur de neutralisation de cet acide par la soude étant $+13^{Cal},5$ d'après mes anciennes expériences, il en résulte pour celle de l'oxyde d'argent... $+4^{Cal},0$.

La moyenne des deux valeurs, $+4^{Cal},1$, s'accorde exactement avec la détermination que nous avons faite, M. Delépine et moi (1).

J'ai cru devoir exposer en détail les données précédentes, parce qu'elles vont servir de terme de comparaison avec celles obtenues au moyen du peroxyde d'argent et de l'eau oxygénée.

Deuxième série.

I. La formation de l'oxyde d'argent a été exécutée dans le calorimètre de platine, comme ci-dessus. Les mesures réalisées ont été d'ailleurs employées dans les calculs précédents.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 7e série, t. XX, p. 153; 1900.

III. On ajoute *aussitôt dans le même calorimètre* 385$^{cm^3}$ d'eau oxygénée; dose capable, d'après un titrage antérieur et immédiat, de fournir $1^g,20$ d'oxygène disponible, c'est-à-dire 1^{at} d'oxygène pour 1^{mol} Ag^2O.

Il se forme un précipité noir foncé, impossible à confondre avec l'oxyde d'argent ordinaire, et le dégagement de l'oxygène commence presque aussitôt. On agite la liqueur avec le thermomètre. Voici les élévations successives de température, mesurées dans deux expériences A et B :

A.

	°	
Après une demi-minute......	+0,42	
Une minute plus tard........	+0,48	
Troisième minute............	+0,84	+1°,94 (total)
Quatrième minute...........	+0,18	
Cinquième minute...........	+0,02	
Sixième et septième minutes..	0,00	
Huitième minute............	−0,01	
Neuvième minute............	−0,01	
Dixième minute.............	−0,01	

B.

	°	
Une demi-minute...........	+0,425	
Une minute plus tard.......	+0,44	
Deuxième minute...........	+0,54	+1°,995 (total)
Troisième minute...........	+0,32	
Quatrième minute..........	+0,22	
Cinquième minute..........	+0,05	
Sixième minute............	−0,01	
Septième minute...........	−0,01	
Huitième minute...........	−0,01	

On voit que l'expérience est terminée au bout de cinq minutes; du moins quant aux phases susceptibles de dégager des quantités sensibles de chaleur durant l'espace de quelques minutes. Les valeurs négatives qui suivent répondent au refroidissement normal; car elles ont été trouvées identiques, d'après vérification directe, à celles qu'a fournies un volume égal d'eau pure, placé au sein du même calorimètre, dans des conditions identiques.

Ces élévations de température répondent, tout calcul fait, pour 1^{mol} d'eau oxygénée, H^2O^2, mise en réaction, aux valeurs suivantes :

$$A : +21^{Cal},1 ; \quad B : +21^{Cal},6.$$

Une troisième détermination, exécutée avec une proportion relative moitié moindre d'eau oxygénée par rapport à l'azotate d'argent (et par conséquent à l'oxyde), soit $\frac{1}{2}H^2O^2$ pour Ag^2O, a fourni

$$+21^{Cal},0.$$

Or la décomposition directe de l'eau oxygénée par le contact du platine, d'après mes expériences,

$$H^2O^2 = H^2O + O, \quad \text{dégage} \quad +21^{Cal},7$$ (1).

L'écart est minime et il s'explique par la sursaturation gazeuse; très faible d'ailleurs, comme je m'en suis assuré spécialement dans les conditions où j'opère.

Une circonstance remarquable a été observée dans ces deux essais : *la chaleur dégagée passe par un maximum.* L'équilibre de température entre la liqueur et le thermomètre étant établi en fait en moins d'une demi-minute, dans mes expériences, le thermomètre a continué cette fois à monter pendant deux minutes jusqu'à un maximum de variation; puis la chaleur dégagée dans un temps donné a diminué et elle est devenue à peu près nulle au bout de cinq minutes.

Cette marche spéciale traduit l'existence momentanée d'un composé intermédiaire. Elle paraît répondre à la formation initiale et prédominante d'un bioxyde d'argent Ag^2O^2, de formule typique semblable au bioxyde d'hydrogène, dont il dérive par réaction simple : première action prépondérante qui dure trois minutes environ, suivie presque aussitôt par une décomposition consé-

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 45.

cutive; laquelle dégage, en même temps que de l'oxygène, une nouvelle quantité de chaleur, corrélative de cette seconde phase, mais moindre que la précédente (voir *Ann. de Chimie et de Phys.*, 7e série, t. XXIII, p. 52).

J'ai exécuté un certain nombre d'expériences numériques de ce genre, dont plusieurs ont servi à des constatations et vérifications qui seront exposées plus loin. Mais, avant de les rapporter, je crois utile de poursuivre la description des essais immédiats, exécutés sur chacune des liqueurs A et B, *sans interruption ni changement de vases, ou manipulations accessoires quelconques.*

IV (1). Aussitôt, c'est-à-dire pendant l'intervalle entre la dixième et la onzième minute dans l'expérience A, j'ai versé dans le calorimètre de platine

150$^{cm^3}$ d'acide sulfurique ($SO^4H^2 = 4^l$),

dose exactement équivalente à la proportion initiale d'azotate d'argent (ou à la dose de soude correspondante).

Voici les élévations successives du thermomètre :

	°	
Première minute	+0,11	0°,17
Deuxième minute	+0,03	
Troisième minute	+0,01	
Quatrième minute	+0,01	
Cinquième minute	+0,01	

En prolongeant pendant cinq minutes de plus, le thermomètre se maintient sensiblement au même point, malgré l'influence du refroidissement; mais ses variations sont alors si lentes qu'on ne peut plus les en distinguer nettement. Il y a là l'indice d'une transformation indéfiniment prolongée.

Quoi qu'il en soit, la différence entre les réactions de l'acide sulfurique sur l'oxyde d'argent ordinaire d'une part, sur l'oxyde ayant subi le contact de l'eau oxygénée d'autre part, est frappante : l'oxyde d'argent gris ordinaire étant changé entièrement en sulfate, au bout de six minutes, tandis que l'oxyde modifié conserve d'abord sa

teinte noire intense et continue à se transformer très lentement, en prenant peu à peu une teinte grise.

L'élévation de température pendant cet intervalle est surtout inégale :

Soit $+1^{\circ},19$ pour l'oxyde ordinaire;

$+0^{\circ},17$ pour l'oxyde modifié.

Le rapport entre les masses échauffées (réduites à leur valeur en eau) étant, d'ailleurs, sensiblement celui de 7, pour le premier chiffre, à 12 pour le second; la différence réelle des élévations de température pour une même masse serait :

Celle de $0^{\circ},70$ à $0^{\circ},17$.

En admettant, conformément à des expériences directes dont j'ai vérifié une fois de plus l'exactitude, qu'un tiers de l'argent ait été mis en liberté dans l'hypothèse (inexacte d'ailleurs) où les deux autres tiers auraient passé aussitôt à l'état d'oxyde ordinaire, on aurait dû avoir

$$0^{\circ},47 \quad \text{au lieu de} \quad 0^{\circ},17,$$

chiffre obtenu en fait dans des conditions identiques. En réalité, ces deux autres tiers sont à l'état de sesquioxyde : ce qui rend compte du moindre dégagement de chaleur.

Le calcul exact des quantités de chaleur dégagées dans l'expérience actuelle donne

Pour AzO^3Ag initial : $+2^{Cal},26$;

Au lieu de $+9,5$ obtenues avec l'oxyde ordinaire.

En admettant la destruction d'un tiers de l'oxyde ordinaire, le reste subsistant sans autre changement, on aurait dû trouver... $+6^{Cal},3$.

La différence entre 6,3 et 2,26 est caractéristique et montre que l'oxyde d'argent qui subsiste n'est pas du protoxyde; même en supposant que la dose d'argent libre trouvée plus haut fût notablement trop faible. Je reviendrai plus loin sur ces chiffres.

IV (2). Voici une expérience semblable, exécutée au moyen de l'acide azotique ($AzO^3H = 2^l$), au lieu d'acide

sulfurique : expérience consécutive à l'expérience III (B).

Aussitôt après la fin de celle-ci, c'est-à-dire pendant l'intervalle entre la neuvième et la dixième minute, dans l'expérience B, on a versé au sein du calorimètre de platine :

150^{cm^3} d'acide azotique ($1^{mol} = 2^{l}$),

dose exactement équivalente à la dose primitive d'azotate d'argent (ou de soude). J'ai opéré avec le concours de mon écraseur de platine. Voici les élévations successives du thermomètre :

Une demi-minute après le mélange. — Moyenne exacte des températures des liquides mélangés :

Une minute après	+0°,10	+0°,19
Deux minutes plus tard......	+0,06	
Troisième minute............	+0,03	
Quatrième minute...........	0,00	
Cinquième minute...........	0,00	
Sixième minute.............	0,00	

Le thermomètre continue à rester stationnaire pendant les quatre minutes consécutives, au lieu de redescendre, en vertu du refroidissement normal, lequel a donné lieu à un abaissement de 0°, 005 par minute, dans des essais exactement comparatifs, exécutés sur un volume égal d'eau distillée, prise à la même température.

Il semble donc que, dans ces circonstances, il existe une réaction lente, se prolongeant indéfiniment : réaction attestée, d'autre part, par un faible dégagement de bulles gazeuses.

Cette expérience est d'autant plus concluante que la chaleur dégagée y est accrue, d'une façon très notable, en raison de l'attaque lente de l'argent métallique (mélangé au peroxyde d'argent) par la dose de l'acide azotique étendu qui subsiste dans la liqueur, sans avoir été neutralisé.

En effet, l'acide azotique étendu, dans les conditions de mes essais, dissout presque immédiatement à froid l'oxyde d'argent récemment précipité, comme il résulte de l'expé-

rience II (1) : tandis que son action sur l'oxyde modifié par l'eau oxygénée s'exerce plus lentement, d'après l'expérience IV (2). Cependant, en échauffant légèrement les vases, à une température que la main supporte aisément, l'oxyde noir se dissout à son tour et il reste de l'argent métallique pulvérulent, lequel s'agglomère, en s'attaquant lentement. Mais si l'on élève encore davantage la température, cet argent se dissout subitement, avec dégagement de vapeur nitreuse. On a donc, au point de vue de la résistance relative à l'acide azotique étendu :

$$Ag^2O < Ag^4O^3 < Ag.$$

Quoique ces circonstances tendent à donner des chiffres notablement trop forts, pour la chaleur dégagée dans l'expérience calorimétrique donnée plus haut (action de l'acide azotique étendu à froid sur le mélange d'argent métallique et de peroxyde), il n'en est pas moins utile de la rapprocher des valeurs obtenues dans l'expérience II (1), où l'élévation de température a été de 0°,71. D'après le rapport entre les masses échauffées (réduites à leur valeur en eau), la différence réelle des élévations de température, pour une même masse, serait

Celle de 0°,42 à 0°,19.

En déduisant le tiers d'argent réduit, on devrait avoir :

0°,28,

valeur encore supérieure de moitié à 0°,19; et cela malgré la surcharge thermique résultant de l'attaque de l'argent métallique.

Le calcul exact des quantités de chaleur dans l'expérience actuelle, pour AzO^3Ag initial, donne

$$+2^{Cal},67 \quad \text{au lieu de} \quad +5^{Cal},2.$$

En admettant la séparation d'un tiers de l'argent métallique et la permanence des deux tiers de l'oxyde ordinaire, on aurait dû trouver... $+3^{Cal},50$.

L'oxyde d'argent qui subsiste ne saurait donc être du protoxyde.

IV (3). En raison de la complication due à la réoxydation partielle de l'argent réduit tout d'abord, complication observable avec l'acide azotique, j'ai cru utile d'exécuter une expérience semblable, où cette complication n'existe pas, c'est-à-dire d'étudier la réaction du peroxyde d'argent noir sur un acide non oxydant, peu énergique et susceptible de former un sel d'argent soluble : j'ai choisi l'acide lactique.

L'expérience a été conduite exactement de la même manière que les précédentes, vers 13°, et avec les mêmes proportions relatives et concentration; sauf que l'acide azotique a été remplacé par l'acide lactique

$$(C^3H^6O^3 = 2^l).$$

Voici les élévations successives de température :

Après une demi-minute....	+ 0°,077	+ 0°,082
Une minute après.........	+ 0°,005	

Puis le thermomètre a baissé peu à peu; soit, dans l'espace des sept minutes consécutives, de — 0°,03.

Il en résulte que l'attaque consécutive du peroxyde en excès, par l'acide lactique non neutralisé, ne se poursuivrait qu'avec une lenteur excessive, notablement supérieure à celle d'une attaque semblable du même peroxyde par l'acide sulfurique.

Ces faits contrastent fortement avec les chiffres observés dans l'expérience II (3), relative à la combinaison directe de l'oxyde d'argent ordinaire et de l'acide lactique.

En effet, dans cette expérience, la variation de température a été trouvée égale à... 0°,69;

Soit, en la ramenant à la même masse que dans l'essai actuel... + 0°,40;

Ou même en admettant les deux tiers seulement de l'argent à l'état d'oxyde ordinaire :

+ 0°,27 au lieu de + 0°,082.

Le calcul exact des quantités de chaleur dans l'expé-

rience actuelle indique pour la chaleur dégagée répondant à AzO^3Ag initial :

$$+1^{Cal},16 \quad \text{au lieu de} \quad +4^{Cal},1.$$

En admettant la séparation d'un tiers d'argent métallique et la permanence des deux tiers de l'oxyde d'argent ordinaire, on aurait dû trouver... $+2^{Cal},7$.

L'oxyde d'argent qui subsiste n'est donc pas de l'oxyde ordinaire. Je reviendrai plus loin sur les données de cette expérience.

En résumé, si l'on compare les phénomènes observés dans la réaction des acides sur l'oxyde d'argent ordinaire, d'une part, sur le peroxyde d'argent, d'autre part, on constate les résultats suivants :

1° En opérant vers la température de 13°, avec l'oxyde d'argent ordinaire récemment précipité et mis en présence des acides sulfurique, azotique, lactique étendus, à équivalents égaux, la combinaison chimique et la réaction thermique qui en résulte sont complètes au bout de peu de minutes; il n'y a pas d'action consécutive appréciable, même au bout d'un temps notable.

2° En opérant vers la température de 13°, avec la substance qui résulte de l'action immédiate de l'oxyde d'argent ordinaire, récemment précipté, sur l'eau oxygénée étendue, et en mettant aussitôt cette substance en présence des acides sulfurique, azotique, lactique étendus, dans des conditions identiques aux précédentes, et sans autre manipulation, une première réaction chimique et thermique s'accomplit, également en peu de minutes. Cette réaction est suivie de certaines autres beaucoup plus lentes, surtout lorsqu'on emploie un acide faible, tel que l'acide lactique. La chaleur qui résulte de ces dernières réactions, dans l'espace de quelques minutes, est minime, et son dégagement paraît se poursuivre indéfiniment. Mais, à cause de sa lenteur, il cesse bientôt d'être perceptible dans le calorimètre.

Or la chaleur observable avec cet instrument est beaucoup plus faible lorsqu'on opère sur la substance noire résultant de l'action immédiate de l'eau oxygénée étendue que sur l'oxyde d'argent primitif. C'est ce qui résulte des chiffres suivants :

	Élévation de température observée, rapportée à une même masse réduite en eau.		Chaleur dégagée rapportée à une molécul[e] de l'oxyde d'argent primit[if]	
	Oxyde d'argent ordinaire.	Oxyde traité auparavant par l'eau oxygénée.	Oxyde d'argent ordinaire.	Oxyde tra[ité] auparava[nt] par l'eau oxygé[née]
	o	o	Cal	Cal
Acide sulfurique..	0,70	0,17	+ 18,75	+ 4,5
Acide azotique...	0,42	0,19	+ 10,4	+ 5,3
Acide lactique...	0,40	0,082	+ 8,2	+ 2,3

En tenant compte de la formation d'une certaine quantité d'argent métallique dans la réaction de l'eau oxygénée, l'hypothèse d'après laquelle le surplus de l'argent serait à l'état d'oxyde ordinaire aurait dû donner :

	Élévation de température		Chaleur dégagée	
	d'après l'hypothèse.	trouvée.	d'après l'hypothèse.	tro[uvée.]
	o	o	Cal	
Acide sulfurique..	0,47	0,17	+ 12,2	+
Acide azotique...	0,28	0,19	+ 7,0	+
Acide lactique...	0,27	0,08	+ 5,4	+

On voit que ces mesures expérimentales, dans lesquelles n'interviennent ni appréciation personnelle, ni théorie, ne laissent subsister aucun doute sur les différences chimiques essentielles qui distinguent le peroxyde d'argent, obtenu au moyen de l'eau oxygénée, de l'oxyde ordinaire.

La marche même du thermomètre, pendant la réaction des acides étendus sur l'oxyde noir, offre une particularité digne d'attention : cette réaction donnant lieu à une première et courte période où la chaleur dégagée est notable ; période après laquelle le dégagement devient lent et insensible. Or la dissolution complète de cet oxyde noir dans

les acides, au moment même où il vient d'être préparé au moyen de l'oxyde d'argent ordinaire, séparé préalablement de son eau mère par décantation ([1]), telle qu'elle est représentée par l'équation suivante

$$Ag^4O^3 + 4C^3H^6O^2 = 4C^3H^3AgO^3 + O + 2H^2O \text{ (}^2\text{)},$$

dégagerait, d'après le calcul :

		Cal		Cal	
ec l'acide sulfurique..	+15,7	au lieu de ..	+4,5	trouvé plus haut.
» azotique...	+10,5	» ..	+5,3	
» lactique....	+ 8,9	» ..	+2,3	

Si les chiffres observés résultaient uniquement d'un commencement de transformation de l'oxyde noir en sels d'argent ordinaires, ils représenteraient seulement le quart de cette transformation avec l'acide lactique; une fraction un peu plus forte avec l'acide sulfurique; près de moitié avec l'acide azotique (ce dernier résultat étant accru par l'oxydation simultanée de l'argent libre). Une transformation si peu avancée devrait se poursuivre et donner lieu à un dégagement de chaleur continu, ralenti sans doute, mais non ramené de suite au degré où il devient insensible. Il y a donc là l'indication d'une réaction spéciale, accomplie dans les premiers instants du contact.

Examinons maintenant l'interprétation générale des phénomènes observés. Cette interprétation résulte à la fois des données précédentes et des constatations suivantes, que j'ai pris soin de répéter spécialement dans le cours des expériences présentes.

1° En premier lieu, et simultanément avec la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent dans le calorimètre, on a effectué la réaction dans des conditions toutes semblables, en mesurant le volume des gaz dégagés. Ce volume

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXXI, p. 166; 1880.

([2]) La transformation accomplie à froid sous l'influence du temps, qui change l'oxyde noir en une masse grise, paraît être plus complexe, en réalité, d'après quelques essais.

a été trouvé *égal sensiblement au volume de l'oxygène excédant sur la composition de l'eau;* exactement comme dans les trois groupes d'expériences que j'ai déjà publiées en 1880, 1897 et 1901. C'est donc bien à ce volume gazeux, cette fois, comme dans les trois groupes précédents, que répondent les valeurs calorimétriques observées, telles que $+21^{Cal},6$; $+21^{Cal},1$; $+21^{Cal},0$.

Or *ces valeurs,* tant calorimétriques que gazométriques, *sont sensiblement les mêmes que celles de la chaleur et du volume gazeux dégagés par la décomposition simple de l'eau oxygénée* en eau et oxygène gazeux : les légers écarts observés correspondent à de faibles sursaturations, comme je l'ai constaté (ce qui sera dit tout à l'heure).

Dans tous les cas où l'on détermine par entraînement [1] à l'aide de l'eau oxygénée, soit en élevant la température du système, soit en employant des solutions concentrées de ce corps, comme le faisait Thénard, soit autrement, une décomposition directe de l'oxyde d'argent en oxygène ordinaire et argent métallique, indépendante de celle de l'eau oxygénée, on doit observer que cette décomposition envisagée séparément absorberait de la chaleur

$$-5^{Cal} \text{ à } -9^{Cal},$$

suivant les états allotropiques [2] de l'argent. Une semblable absorption abaisse proportionnellement la quantité de chaleur qui résulterait de la seule décomposition de l'eau oxygénée : l'écart dépend de la dose d'oxyde d'argent entraîné.

Or, dans les essais qui répondent aux valeurs ci-dessus, cet entraînement a été nul, ou à peu près, du moins pendant la période initiale.

2° En second lieu, j'ai constaté qu'*il ne restait aucune*

---

[1] *Voir* mes expériences sur ce point : *Ann. de Ch. et de Phys.*, 7e série, t. XI, p. 221; 1897.

[2] Même Recueil, 7e série, t. XXII, p. 315; 1901.

trace d'eau oxygénée indécomposée, au sein des liqueurs traitées dans le calorimètre de platine.

3° En troisième lieu, la *sursaturation gazeuse* des liquides par l'oxygène libre, dans les conditions où j'opère, est *minime*. En effet, après avoir agité convenablement ces liqueurs au contact du platine du calorimètre et de l'oxyde d'argent, pour l'exécution des mesures, si on les abandonne à elles-mêmes en cessant de les remuer, ces liqueurs s'éclaircissent au bout de quelque temps. On peut alors, *sans filtration ni manipulation quelconque,* puiser une portion de ces liqueurs et constater, je le répète, que la sursaturation de la liqueur claire est minime. D'autre part, il est facile de voir que les rares bulles gazeuses, qui se dégagent de temps à autre dans le calorimètre, proviennent du précipité, tombé au fond du vase, et des parcelles de suroxyde adhérentes aux parois de ce même vase.

En quatrième lieu, ce précipité, séparé de son eau mère par décantation pure, traité à chaud par l'acide sulfurique étendu, dans une liqueur exempte d'acide azotique, fournit de l'argent métallique dont le poids, pour les conditions décrites, a été trouvé encore, dans les essais actuels, sensiblement la moitié de celui de l'oxyde dissous par l'acide sulfurique; le tout conformément à mes expériences de 1880 (¹) et 1897.

C'est l'ensemble de ces résultats qu'il m'a paru légitime de représenter par une théorie, formulée en dernier lieu dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXIII, p. 61; théorie que je suis d'ailleurs prêt à abandonner, si l'on en propose de meilleures. Mais les faits ubsistent et je maintiens l'exactitude de mes observations, onfirmées de nouveau, sous une autre forme, par les esures calorimétriques et chronométriques contenues ans le présent Mémoire.

¹) *Voir* notamment les nombreuses déterminations pondérales con-nées dans mon Mémoire aux *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, XI, p. 166; 1880.

Rappelons d'ailleurs que le rapport signalé entre l'argent devenu libre et son peroxyde ne subsisterait pas, dans les cas où l'on prolongerait trop la réaction au delà de la durée si clairement définie par les mesures calorimétriques. En effet, il se dégage sans cesse du précipité de petites bulles d'oxygène, trop rares d'ailleurs et résultant d'une altération trop lente pour affecter le thermomètre, à partir du terme ainsi défini.

A fortiori le rapport entre l'argent libre et l'argent combiné dans le précipité serait-il altéré, si, par quelque artifice, tel que chocs, friction énergique, agitation violente et particulièrement introduction d'air dans la masse altérée; ou bien introduction soit de la mousse de platine, soit d'une poudre métallique ou autre; ou bien encore variations brusques de pression, succion, etc., on accélérait la décomposition spontanée du peroxyde peu stable produit dans les premiers moments. *La succion au moyen d'une trompe notamment,* c'est-à-dire l'intervention du vide, procédé employé par M. Baeyer, est assurément l'un des procédés les plus efficaces pour déterminer cette destruction; alors surtout que l'on opère sur une substance instable, mélangée avec un corps pulvérulent susceptible d'exercer une influence physique et chimique propre, tel que l'argent métallique. Toutes ces circonstances expliquent les contradictions soulevées à l'occasion du peroxyde d'argent. Ce ne sont pas là d'ailleurs des notions insolites, improvisées à l'occasion de la question actuelle, ou ignorées des chimistes et des physiciens; bien qu'elles paraissent avoir été quelquefois oubliées ou méconnues dans ces derniers temps.

En effet, ainsi que je l'ai rappelé à l'occasion de la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée (1), les phénomènes de sursaturation et d'équilibres instables sont aussi bien d'ordre chimique que d'ordre physique, et

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXII, p. 443; 1901.

assujettis à cesser par l'intervention des mêmes agents et conditions dans les deux ordres.

Qu'il s'agisse de composés chimiques, solides, liquides, ou gazeux susceptibles de se transformer d'eux-mêmes en corps isomères, ou de se dédoubler par dégagement gazeux ou cristallisation; ou bien de liquides surchauffés, ou surfondus, capables d'entrer en ébullition, ou de cristalliser; ou bien encore de simples dissolutions, aptes à dégager des gaz, ou à déposer des précipités, amorphes ou cristallisés : dans tous les cas où l'on opère sur des systèmes instables de ce genre, les causes capables de produire ces transformations et de ramener les systèmes à un état d'équilibre plus stable sont précisément celles que je viens d'énumérer (1).

Il suffira de rappeler avec quelle facilité, d'après tous les observateurs, ces causes déterminent immédiatement le dégagement de l'oxygène dans une solution d'eau oxygénée, la décomposition de l'acide azoteux dissous, avec dégagement d'oxyde d'azote, etc.

Elles agissent d'ailleurs aussi bien sur les solides et sur les gaz que sur les liquides, ainsi que le prouve la façon dont elles provoquent la décomposition plus ou moins brusque des corps explosifs gazeux, liquides, ou solides, tels que l'acétylène, l'ozone, la nitroglycérine, la poudre-coton, dès que ces composés ont été amenés à la température, ou aux conditions spéciales où ils commencent à se décomposer d'eux-mêmes.

---

(1) En y ajoutant, bien entendu, l'intervention des germes de cristaux, et plus généralement des germes des composés que l'on cherche à produire, ainsi que celle des combinaisons transitoires servant d'amorces pour le passage entre le système primitif et le système final : j'ai insisté bien des fois sur le rôle de ce dernier ordre de combinaisons.

MESURES DE LONGUEURS D'ONDE EN VALEUR ABSOLUE, SPECTRE SOLAIRE ET SPECTRE DU FER;

PAR MM. CH. FABRY ET A. PÉROT.

I.

Introduction.

Actuellement les mesures spectroscopiques courantes sont faites en rapportant chaque raie à des raies voisines dont les rapports des longueurs d'onde ont été déterminés par Rowland. Les mesures dépendent ainsi d'une série de repères, et toute erreur accidentelle sur l'un de ces repères se traduit par des erreurs systématiques dans les mesures relatives à une certaine partie du spectre.

Les méthodes interférentielles permettent de mesurer directement le rapport des longueurs d'onde de deux radiations brillantes quelconques. Sous la forme que nous employons, elles permettent de résoudre le même problème soit pour deux raies solaires, soit pour une raie solaire et une raie brillante. On est alors amené, contrairement à ce que l'on fait actuellement, à choisir dans le spectre un repère unique, et à comparer toutes les longueurs d'onde à celle de ce repère. Celui-ci doit être une radiation rigoureuse définie et facile à reproduire identique à elle-même.

Le choix de l'une des deux raies D est évidemment mauvais, parce que ces raies sont trop larges, aussi bien dans le spectre solaire que dans les flammes, où leur variabilité d'aspect est remarquable. Dans le spectre solaire, des centaines de raies pourraient fournir des repères bien meilleurs (Peirce). Mais il ne suffit pas que la raie choisie soit fine, il faut encore que sa longueur d'onde soit invariable : or la longueur d'onde des raies solaires varie très notablement suivant que l'on prend comme source un point ou l'autre du soleil, à cause de la rotation de cet astre; le mouvement de la terre sur une orbite elliptique et sa rotation

spectre. Il est vrai que cette raie n'est pas simple; mais, dans les conditions où nous opérons (tube de Michelson alimenté par courant alternatif et non par bobine), la composante principale est tellement prédominante que cette complexité ne peut amener aucune erreur. Nous avons eu d'ailleurs maintes fois l'occasion de constater que le rapport des longueurs d'onde des raies rouge et verte du cadmium donné par MM. Michelson et Benoît est exact au dix-millionième (du moins en ne considérant que la composante principale de la raie verte). Dans ces conditions il revient absolument au même de prendre comme repère la raie verte en lui attribuant la longueur d'onde $508^{\mu\mu},58240$.

Pour éviter une réduction au vide, qui exige la connaissance très précise des propriétés optiques de l'air, on donne les longueurs d'onde dans l'air. Ces longueurs d'onde varient avec la température et la pression; mais il est facile de voir que les rapports des longueurs d'onde restent sensiblement invariables, du moins dans les conditions atmosphériques ordinaires.

Soient en effet, pour un certain état atmosphérique, D la masse spécifique de l'air, λ, λ' les longueurs d'onde de deux radiations, n, n' les indices correspondants de l'air :

Si la température et la pression varient, on a :

$$\frac{\lambda}{\lambda'} : \frac{n}{n'} = \text{const.}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d\frac{\lambda}{\lambda'}}{\frac{\lambda}{\lambda'}} = \frac{dn'}{n'} - \frac{dn}{n}$$

mais

$$\frac{n-1}{\mathrm{D}} = \text{const.}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{dn}{n-1} = \frac{d\mathrm{D}}{\mathrm{D}},$$

$$dn = (n-1)\frac{d\mathrm{D}}{\mathrm{D}} \qquad \text{et} \qquad dn' = (n'-1)\frac{d\mathrm{D}}{\mathrm{D}},$$

enfin

$$\frac{d\frac{\lambda}{\lambda'}}{\frac{\lambda}{\lambda'}} = \frac{d\mathrm{D}}{\mathrm{D}}\,\frac{n'-n}{nn'}.$$

Dans les conditions de nos expériences, qui s'étendent de $\lambda = 435^{\mu\mu}$ à $\lambda = 650^{\mu\mu}$, l'erreur commise pour une variation de pression de 20^{mm} de mercure et un écart de température de 15° (conditions qui ne se sont jamais rencontrées) est inférieure à 3 dix-millionièmes. Comme la précision atteinte est le millionième, il n'y a pas lieu de s'en occuper.

Les nombres que nous donnerons peuvent donc être considérés comme ayant la signification suivante :

Si une radiation est définie par le nombre λ, le rapport $\frac{\lambda}{643,84722}$ est le rapport de la longueur d'onde de la radiation considérée à celle de la raie rouge du cadmium, toutes deux étant prises dans l'air au même état.

En particulier, si l'on admet avec MM. Michelson et Benoît que la raie rouge du cadmium a pour longueur d'onde 643,84722 dans l'air à 15° et 760^{mm} de mercure, nos nombres représentent les longueurs d'onde en valeur absolue dans le même état.

Remarquons, comme conséquence de ce qui précède, qu'il est inutile de noter la température et la pression dans les comparaisons de longueurs d'onde, pourvu que ces quantités ne changent pas pendant la mesure.

Précision des mesures de longueurs d'onde. — Indépendamment des raies satellites ou composantes que nous avons observées, et que M. Michelson avait prévues, une raie spectrale ne se présente jamais comme un trait infiniment étroit, tel qu'il serait s'il correspondait à un mouvement pendulaire simple, soit qu'il s'agisse d'une raie brillante ou d'une raie sombre d'absorption. Sans qu'il soit nécessaire de rechercher la cause physique de ce phénomène, on comprend que cet aspect rende difficile la détermination du centre de gravité de la raie, et enlève par cela même la possibilité de donner la longueur d'onde avec plus d'un certain nombre de chiffres significatifs; tout se passe comme si l'on définissait un ensemble de radiations et non une seule au sens mathématique du mot,

Il est désirable que les méthodes de comparaison soient assez parfaites pour permettre d'atteindre cette limite, en d'autres termes que les résultats soient exempts d'erreurs systématiques et ne comportent, comme erreurs accidentelles que celles mêmes qui sont inhérentes à la définition de la quantité que l'on mesure.

Enfin il est rationnel de prendre comme repère la mieux définie des radiations que l'on puisse obtenir.

II.

Méthode de comparaison des longueurs d'onde.

1° *Méthodes d'interpolation.* — Tout appareil spectroscopique a pour effet de ranger les radiations lumineuses suivant une fonction continue de leurs longueurs d'onde. Étant données deux radiations, n'importe quel spectroscope permet de dire quelle est celle qui a la plus grande longueur d'onde. Si l'on dispose d'un assez grand nombre de repères correspondant à des radiations de longueurs d'onde connues, on pourra toujours trouver par interpolation la longueur d'onde d'une radiation quelconque.

C'est la méthode courante employée en spectroscopie, soit astronomique, soit terrestre. Elle est applicable, en principe, aussi bien aux spectroscopes à prismes qu'aux réseaux, quoique l'interpolation soit plus facile dans ce dernier cas, la formule étant sensiblement linéaire.

La méthode d'interpolation n'est pas une véritable méthode de mesure des longueurs d'onde; elle suppose que l'on ait déjà comparé un certain nombre de radiations formant une échelle de longueurs d'onde, et les nombres de cette échelle doivent être obtenus par une autre méthode.

2° *Méthodes de comparaison directe.* — Toute détermination directe des rapports de deux longueurs d'onde est basée sur l'observation de phénomènes d'interférence, qui seuls permettent de saisir la périodicité des phénomènes lumineux.

Soit une radiation de longueur d'onde λ, dont on se sert pour produire un phénomène d'interférence. A un point A de l'espace correspond une différence de marche δ, et un *ordre d'interférence* p; on a :

$$\delta = p\lambda. \tag{1}$$

Pour une seconde radiation de longueur d'onde λ', en un point A' (qui peut être confondu avec A), on a :

$$\delta' = p'\lambda', \tag{2}$$

d'où

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\delta'}{\delta}\frac{p}{p'}. \tag{3}$$

Pour avoir le rapport cherché, il faut mesurer le rapport de deux longueurs, et deux nombres, p, p'.

Ce principe peut être appliqué de bien des manières :

A. Réseaux. — Les ordres d'interférence sont alors très petits (jamais plus d'une dizaine); la partie entière de ces petits nombres est immédiatement connue.

Méthode de déviation. — p et p' sont des *entiers* égaux (on pointe les maxima). Alors $\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\delta'}{\delta}$, et ce rapport de longueurs se déduit de mesures angulaires.

Méthode des coïncidences. (Rowland et ses élèves.) — Les points A et A' sont confondus; $\delta = \delta'$, p et p' ne sont plus entiers mais très voisins de l'être, ils sont petits mais différents (jusqu'à 7 dans les mesures de Rowland). On détermine la petite partie fractionnaire de ces nombres par mesure directe.

En résumé, avec les réseaux on utilise des phénomènes d'interférence d'ordre très peu élevé, et par suite les nombres p et p' doivent être déterminés avec une précision absolue très grande. Cela est possible, grâce aux propriétés spéciales des réseaux, qui tiennent à ce fait qu'il y a non pas deux ondes interférentes, mais un très grand nombre (autant que de traits).

B. Méthodes interférentielles. — Dans ce cas les

ordres d'interférence p et p' sont au contraire très grands, et peuvent atteindre des dizaines ou des centaines de mille.

Supposons que les points A et A' soient confondus. Comme il n'y a pas de milieux dispersifs, $\delta = \delta'$ (à de très petites corrections près), et, par suite,

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{p}{p'},$$

λ étant l'étalon, connu par hypothèse, on a :

$$\frac{d\lambda'}{\lambda'} = \frac{dp}{p} - \frac{dp'}{p'}.$$

L'erreur relative sur λ varie comme l'erreur relative sur l'ordre d'interférence. S'il s'agit de raies infiniment fines, dp est sûrement inférieur à 0,1 ; on peut donc augmenter indéfiniment la précision en augmentant l'ordre d'interférence. En fait, on est limité par la limite de définition de chaque raie.

Ce qui précède montre qu'il n'y a pas une différence de principe entre la méthode des réseaux et les méthodes interférentielles pour la comparaison des longueurs d'onde. La différence réside simplement dans l'ordre de grandeur très différent des paramètres. Dans le cas des réseaux, l'ordre d'interférence ne dépasse pas quelques unités ; il peut atteindre des centaines de mille dans les méthodes interférentielles. Inversement, l'ordre d'interférence est fixé dans le cas des réseaux avec une très grande précision absolue : avec les appareils interférentiels ordinaires, où il n'y a que deux ondes interférentes, la précision absolue sur p peut difficilement dépasser $\frac{1}{20}$. La différence entre les deux méthodes s'atténue encore si l'on remarque que, dans le cas des réseaux, si N est le nombre des traits, la différence de marche entre les ondes extrêmes est $p \times N$. Dans les deux cas on ne peut atteindre une grande précision qu'en faisant intervenir des ondes à grande différence de marche ; seulement dans le cas des réseaux on y joint un très grand nombre d'ondes intermédiaires,

A ce point de vue, nos méthodes interférentielles se présentent comme une combinaison des deux méthodes précédentes; la valeur de p est aussi élevée que dans les méthodes interférentielles ordinaires et est limitée uniquement par la finesse des raies; comme dans les réseaux, le nombre des ondes supplémentaires peut être élevé, tout en étant bien moindre que dans ceux-ci et n'ayant pas toutes la même intensité. Il résulte de là que la valeur de p est déterminée avec une précision au moins dix fois plus grande que dans les méthodes interférentielles ordinaires.

Le spectroscope à échelons de M. Michelson jouit des mêmes propriétés, mais la valeur de p y est déterminée pour chaque radiation, tandis que notre interféromètre permet de donner à celle-ci la plus grande valeur admissible.

Enfin, les propriétés de notre appareil se rapprochent de celles des réseaux, en ce qu'il sépare directement les diverses radiations qui entrent dans un mélange complexe, ce que ne peut faire un système à deux ondes; nous pouvons aborder ainsi des problèmes qui semblent inaccessibles aux anciennes méthodes interférentielles (mesure de longueurs d'onde dans le spectre solaire, par exemple).

C'est encore au moyen de phénomènes d'interférence que l'on a toujours mesuré les longueurs d'onde en valeurs absolues (c'est-à-dire par comparaison avec une unité de longueur d'une autre espèce). L'équation $\delta = p\lambda$ donne λ si δ est connu.

C'est à Newton qu'il faut faire remonter les premières mesures de ce genre, et elles avaient toute la précision que l'on pouvait espérer avec un spectre sans repères. C'est seulement après l'invention des réseaux que furent reprises les mesures tant absolues que relatives. Pour les mesures absolues, la méthode des déviations est seule possible; les divergences des résultats obtenus auraient dû montrer l'extrême difficulté de la méthode. Quant aux

mesures relatives, elles atteignirent avec les mesures de Rowland, par la méthode des coïncidences, une précision que l'on espérait être le millionième, qui est en effet de cet ordre quand on compare des radiations voisines, mais qui est notablement moindre quand il s'agit de radiations éloignées (*voir* § V). Il semble résulter de là que le réseau est un excellent instrument pour les mesures par interpolation, médiocre pour les mesures relatives entre radiations éloignées dans le spectre, et mauvais pour les mesures absolues.

C'est en vue des mesures absolues que furent reprises les mesures interférentielles. Un premier essai très intéressant fut fait en 1886 par M. Macé de Lépinay ([1]); le réseau n'y était employé que comme appareil dispersif.

Le problème fut attaqué et résolu d'une façon beaucoup plus directe par MM. Michelson et Morley d'abord, Michelson et Benoît ensuite. Ces expériences conduisirent à la détermination absolue des longueurs d'onde de quatre radiations, dont deux au moins (la rouge et la verte) sont parfaitement définies.

La supériorité des méthodes interférentielles pour les mesures absolues était dès lors démontrée. Leur précision pour mesurer des rapports en découlait. Malheureusement, les appareils étaient compliqués, les expériences longues et délicates.

Une douzaine de raies nouvelles furent comparées par M. Hamy avec les raies mesurées par M. Michelson, au moyen d'appareils beaucoup plus simples.

Enfin, nous avons utilisé dans le même but nos franges de lames argentées. Nos premières mesures, faites par la méthode des coïncidences, entraînaient un travail assez long; nous avons depuis imaginé une méthode beaucoup plus simple, d'un emploi facile et régulier; c'est celle que nous décrirons dans ce Mémoire.

En résumé, le réseau semble devoir rester l'appareil

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. X, p. 166; 1887.

spectroscopique par excellence; si son pouvoir de séparation peut être dépassé par l'emploi des méthodes interférentielles et, en particulier, des nôtres, il reste incomparable par la commodité de son emploi; il peut donner par interpolation les longueurs d'onde avec une précision atteignant le millionième. Mais cette interpolation n'est possible qu'avec des repères, et seules les méthodes interférentielles peuvent donner au millionième les rapports des longueurs d'onde de ces repères.

III.

Phénomènes et appareils utilisés.

Les phénomènes que nous utilisons sont toujours les interférences des lames argentées, dont nous avons donné antérieurement la théorie. Comme il s'agit d'interférences à grandes différences de marche, on se sert de franges à l'infini, produites par deux surfaces planes et parallèles. Ces franges consistent en anneaux concentriques dont les numéros d'ordre vont en décroissant à mesure que leurs diamètres augmentent.

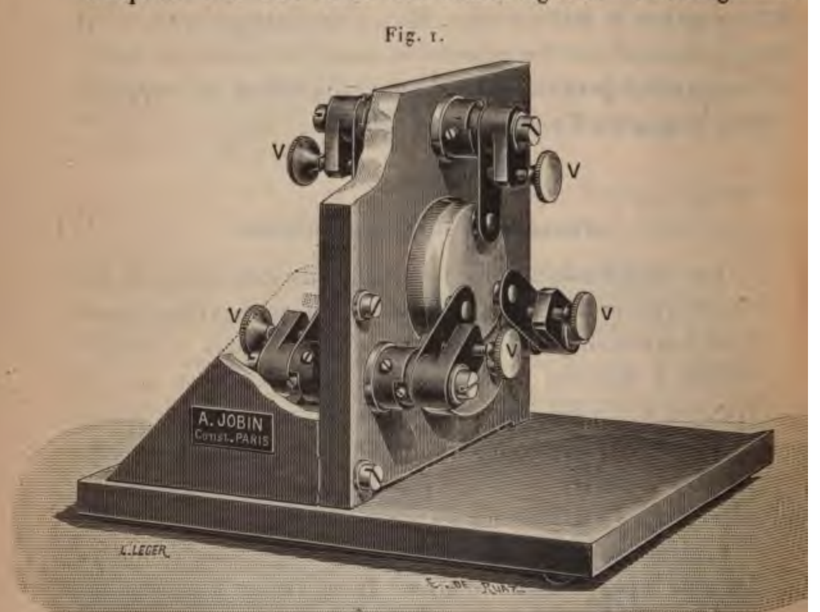
Comme appareil, nous nous servons de l'interféromètre lorsque nous voulons pouvoir faire varier l'ordre d'interférence. Lorsque cela n'est pas nécessaire, les deux surfaces planes sont invariablement liées l'une à l'autre parallèlement, et forment ce que nous appelons un *étalon*. Nous avons déjà donné une forme d'étalon (1); la figure 1 en donne une nouvelle forme plus compacte : les glaces argentées sont appliquées contre des pièces en acier poli, taillées en gouttes de suif, par des ressorts qui exercent une force, réglable au moyen des vis de butée V. En faisant varier cette pression, on modifie très légèrement la déformation de l'acier et du verre au point de contact, ce qui permet de parachever le réglage du paral-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, avril 1901.

lélisme des surfaces argentées, réglage déjà rendu presque parfait par usure systématique des pièces d'acier.

Le réglage de ces étalons est parfaitement stable, et leur épaisseur reste presque rigoureusement constante lorsqu'on leur fait subir des démontages et remontages

Fig. 1.



successifs. Nous avons utilisé trois étalons, ayant respectivement $2^{mm},5$; 5^{mm} et 10^{mm} d'épaisseur.

La méthode consiste toujours en ceci : les deux radiations λ et λ' produisant en un même point du champ des ordres d'interférences p et p', on a :

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{p}{p'}.$$

La radiation λ est toujours la composante principale de la raie verte du cadmium, produite par l'illumination d'un tube de Michelson sous l'influence de courant alternatif à haute tension obtenu par l'emploi d'un petit trans-

formateur et d'un convertisseur alimenté par une batterie d'accumulateurs. Dans ces conditions la composante principale de la raie verte est extrêmement prédominante, les autres sont très faibles. De plus, les tubes durent beaucoup plus longtemps que lorsqu'ils sont alimentés par une bobine ; enfin la marche est absolument silencieuse et l'on est débarrassé du trembleur de la bobine, source d'ennuis et d'irrégularités.

En résumé, tout revient à la détermination des deux nombres p et p'.

Chacun se compose d'une partie entière P, P', et d'une partie fractionnaire ε, ε' ;

$$p = P + \varepsilon, \qquad p' = P' + \varepsilon'.$$

A. Méthode des coïncidences. — Dans nos premières mesures, au lieu de déterminer directement les fractions ε et ε', nous cherchions une coïncidence des deux systèmes de franges, l'appareil étant éclairé simultanément par les deux radiations. Cette recherche exigeait que l'on pût faire défiler un assez grand nombre de franges, et, une fois la coïncidence trouvée, il fallait faire les observations nécessaires pour trouver les numéros d'ordre p et p' (qui sont entiers). Ces observations rendaient le travail très long. C'est par cette méthode que nous avons déterminé les longueurs d'onde des raies du mercure, expériences dans lesquelles la différence de marche a atteint $6^{cm},3$.

Plus tard, nous avons simplifié les tâtonnements en opérant toujours au voisinage de certaines épaisseurs déterminées. A cet effet, nous ramenions l'interféromètre à une épaisseur connue, au moyen de franges de superposition produites à l'aide d'un étalon auxiliaire. Nous avons mesuré de cette façon les raies d'un certain nombre de métaux produites par notre trembleur dans le vide [1].

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 406 et 492 ; 1900. — *Journal de Physique*, 3e série, t. IX, p. 369 ; 1900.

Même avec ce perfectionnement, la méthode présentait des inconvénients assez graves :

1° La nécessité d'éclairer simultanément l'appareil par les deux sources entraîne des pertes de lumière assez importantes ;

2° Les coïncidences ne sont bien observables que lorsque les deux systèmes d'anneaux ont des éclats comparables, et cette condition n'est pas toujours facile à réaliser ;

3° La recherche de la coïncidence entraîne toujours des tâtonnements et l'on n'est jamais sûr (lorsque la période est courte) d'en rencontrer une qui soit exacte.

Aussi n'insisterons-nous pas davantage sur la méthode des coïncidences.

Disons toutefois que, pour les raies brillantes et faciles à isoler, elle ne paraît pas inférieure en précision à celle que nous allons décrire, qui a surtout l'avantage d'être d'un emploi plus facile et plus uniforme, et qui, de plus, est applicable à des raies beaucoup plus faibles.

B. Méthode des diamètres. — On détermine directement l'ordre d'interférence au centre d'un système d'anneaux, successivement pour les deux radiations. On n'a plus à éclairer simultanément par les deux sources; la distance des deux surfaces argentées, au lieu d'être variable, doit, au contraire, rester fixe pendant la mesure; on produira donc les interférences à l'aide d'un étalon.

Considérons d'abord la radiation du camdium λ. Elle donne un système d'anneaux. Soit P le numéro d'ordre d'un de ces anneaux, par exemple le premier à partir du centre ; ce nombre entier facile à déterminer est supposé connu. L'ordre d'interférence au centre sera $p = P + \varepsilon$. Il s'agit de déterminer ce nombre ε, compris ordinairement entre 0 et 1.

Le diamètre de l'anneau considéré va en croissant avec ε ; la mesure de ce diamètre doit donc permettre la mesure de ε, c'est ce que nous allons montrer.

Soit e l'épaisseur de la lame d'air. L'ordre d'interférence au centre est $p = \frac{2e}{\lambda}$. Dans une direction faisant avec la normale un angle i, l'ordre d'interférence est $\frac{2e}{\lambda} \cos i = p \cos i$. Si donc x est le diamètre angulaire de l'anneau P, on a (la lunette d'observation étant pointée à l'infini) :

$$p \cos \frac{x}{2} = P,$$

ou encore, x étant très petit,

$$p = P\left(1 + \frac{x^2}{8}\right);$$

or

(1) $$\varepsilon = p - P, \text{ donc } \varepsilon = P\frac{x^2}{8}.$$

Opérant de même sur la radiation à mesurer, λ', on aura

(1') $$\varepsilon' = P'\frac{x'^2}{8}$$

et si l'entier P' est connu, on en tirera λ' en fonction de λ; on a en effet

$$\lambda(P + \varepsilon) = \lambda'(P' + \varepsilon') \qquad \text{d'où} \qquad \lambda' = \lambda\frac{P + \varepsilon}{P' + \varepsilon'}$$

ou, en remplaçant ε et ε' par leurs valeurs, et faisant des approximations permises :

(2) $$\lambda' = \lambda\frac{P}{P'}\left(1 + \frac{x^2}{8} - \frac{x'^2}{8}\right).$$

En résumé, le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$ résulte des diamètres angulaires x et x' et des nombres entiers P et P'.

Disposition, réglage et mesure de l'étalon. — Il est indispensable que l'étalon soit rigoureusement réglé, c'est-à-dire que les surfaces planes argentées soient parfaitement parallèles. Un léger déréglage peut produire d'importantes erreurs systématiques. Si les deux radiations n'éclairent pas rigoureusement la même région de l'étalon, et que les surfaces ne soient pas rigoureusement

parallèles, tout se passe comme si, en passant d'une radiation à l'autre, il y avait un changement dans la différence de marche.

L'étalon est porté sur un support à crémaillère qui permet de le déplacer dans son propre plan, horizontalement et verticalement. En avant, porté par un support indépendant, se trouve un écran percé d'une petite ouverture (2^{mm} à 3^{mm} de diamètre) sur laquelle on projette l'image d'une source monochromatique. On utilise ainsi une très petite portion de l'étalon et la portion utilisée peut être changée en déplaçant l'étalon. Si le réglage est parfait, ces déplacements n'amèneront aucun changement dans l'aspect des anneaux ; sinon les anneaux subiront des contractions ou des dilatations. On est ainsi prévenu du moindre défaut de réglage et de ce qu'il faut faire pour arriver au parallélisme parfait. On parachève ce réglage par variation de pression des ressorts sur les boutons d'acier. La précision de ce réglage n'est limitée que par la courbure toujours très faible des glaces. On arrive à avoir dans la région centrale un maximum ou un minimum d'épaisseur ; sur une certaine étendue, l'épaisseur pourra être considérée comme rigoureusement constante; c'est cette région seulement que l'on utilise, l'étalon restant désormais fixe par rapport à l'écran percé, sur lequel on projettera les images des sources que l'on veut utiliser. L'erreur systématique signalée plus haut est ainsi sûrement évitée, puisque la région utilisée de l'étalon est petite et parfaitement définie et que, d'ailleurs, le parallélisme des surfaces argentées est parfait dans cette région.

L'étalon, une fois réglé, est mesuré en fonction des longueurs d'onde du cadmium, par les méthodes que nous avons précédemment décrites; l'emploi de l'interféromètre est nécessaire pour cela. L'épaisseur n'est sujette à varier que par suite des dilatations; l'étalon de 1^{cm} se dilate d'environ $0^{\mu},1$ par degré, c'est-à-dire de 4 franges pour

o°. Or les coïncidences des raies rouge et verte du cadmium numérotent les franges vertes de 5 en 5. Un simple coup d'œil sur la lunette indique les numéros des diverses franges; d'un jour à l'autre on retrouve les mêmes. En définitive P est immédiatement connu.

Si les variations de température sont sans influence sur la partie entière, elles produisent au contraire des variations gênantes sur la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence (pour l'étalon de 1^{cm}, $0^{\circ},01$ produit une variation de 0,004 frange, qui est supérieure à la limite de précision). Une mesure complète durant à peine quelques minutes, on se met facilement à l'abri de ces variations, que l'on peut du reste éliminer par des expériences croisées (1).

Lorsqu'on a affaire à des sources qui donnent des radiations monochromatiques nombreuses, il faut séparer celles-ci avec un système dispersif convenable. Parfois des cuves absorbantes suffisent. Pour le cadmium, nous observons directement ; chaque radiation donne son système d'anneaux et, comme ces radiations sont peu nombreuses, on pointe facilement tel anneau que l'on veut, à condition que l'anneau observé ne corresponde pas à une coïncidence, auquel cas une cuve est nécessaire.

Mesure des diamètres. — La partie essentielle de la mesure consiste dans la détermination d'un diamètre angulaire d'anneau pour chacune des radiations que l'on veut comparer. On se sert pour cela d'une lunette visant à l'infini, munie d'un oculaire micrométrique; l'objectif a

(1) Il serait avantageux d'éviter ces variations en employant, pour la construction des étalons, le métal invar. On perdrait cependant un avantage: avec des étalons d'acier, la partie fractionnaire est assez variable d'un jour à l'autre; si l'on répète une mesure, on la refait dans des conditions assez différentes, ce qui donne un contrôle fortuit de son exactitude; avec le métal invar, il faudrait de très grandes variations de la température pour faire varier notablement le diamètre des anneaux, et chaque mesure serait toujours refaite dans les mêmes conditions, surtout dans le cas d'étalons de faible épaisseur.

19^{cm} de foyer. Il ne faut pas que le grossissement soit trop fort; nous nous servons ordinairement d'un oculaire de 3^{cm} de distance focale, ce qui donne un grossissement de 5 seulement. Le micromètre est à simple fil mobile; il y a un autre fil fixe parallèle au fil mobile. La lunette, portée par une solide colonne en fonte, est susceptible de tous les mouvements de réglage; en particulier, elle est mobile autour d'un axe horizontal au moyen d'une vis de rappel.

Une mesure de diamètre d'anneau se fait de la manière suivante : les fils de la lunette étant horizontaux, on agit sur la vis de rappel de la lunette de manière à amener le fil fixe à être tangent à la partie supérieure de l'anneau (plus exactement à couper l'anneau brillant, qui est un peu plus épais que le fil, de façon que la partie brillante déborde également au-dessus et au-dessous). Sans toucher à la lunette, on fait de même à la partie inférieure de l'anneau avec le fil mobile. Enfin on fait la lecture.

Le micromètre du viseur a été étalonné en valeur absolue au moyen du grand cercle de Brunner de la Faculté des Sciences de Marseille. Le viseur et la lunette du cercle étant dirigés l'un vers l'autre, leurs objectifs en regard, on pointe avec le fil mobile du micromètre la croisée des fils du goniomètre, et l'on répète le pointé pour une série de positions angulaires de la lunette variant de 5 en 5 minutes.

Ces mesures sont bien représentées par la formule :

$$\alpha = (l - 3,93) \times 9',1060,$$

α étant la distance angulaire des deux fils, exprimée en minutes, et l la position du fil mobile, évaluée en tours de vis.

Soit, dans une mesure de diamètre d'anneau faite comme on l'a indiqué, l la lecture du micromètre en tours de vis; le diamètre de l'anneau en tour de vis est

$$\delta = l - 3,93.$$

En minutes, ce diamètre est :

$$\alpha = 9',1060 \times \delta,$$

et en radians

$$x = 0,002649\,\delta,$$

la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence au centre est

$$\varepsilon = P\delta^2 \times 0,87728 \times 10^{-6} = BP\delta^2,$$

en posant

$$B = 0,87728 \times 10^{-6},$$

on aura des formules analogues pour la seconde radiation λ'.

Enfin la formule (2) qui donne λ' devient :

$$\lambda' = \frac{P\lambda}{P'}(1 + B\delta^2 - B\delta^2).$$

Précision des mesures. — L'erreur accidentelle que l'on peut commettre sur ε, par une seule mesure de diamètre, n'atteint pas 0,01, lorsque la radiation qui fournit les franges est bien monochromatique. Voici un exemple de mesures :

Étalon de $2^{mm},5$; raie verte du cadmium.

Numéro de l'anneau pointé $P = 9612$.

La formule précédente donne alors :

$$\varepsilon = 0,8433 \times 10^{-2}\,\delta^2.$$

Observateur.	δ.	ε.	Moyenne.
Fabry	11,45	1,105	1,104.
	11,44	1,103	
	11,45	1,105	1,106.
	11,46	1,107	
Perot	11,47	1,109	1,105.
	11,44	1,103	
	11,44	1,103	
	11,48	1,110	1,110.
	11,47	1,109	

les traits horizontaux correspondant à un repos de quelques minutes. La température est très lentement croissante, ce qui explique le léger accroissement de ε (environ 0,006).

On voit que sur une détermination isolée ε peut être considéré comme connu à quelques millièmes. δ est déterminé dans ce cas à une division du tambour, c'est-à-dire que le diamètre angulaire de l'anneau est mesuré à $6''$ près environ.

Cet exemple suffit à montrer que les erreurs que l'on peut commettre dans la détermination de ces parties fractionnaires est bien moindre que dans le cas des franges d'interférences ordinaires. Cela tient naturellement à l'aspect des franges : chaque anneau se présente comme un cercle délié et l'épaisseur du trait exprimé en franges ne dépasse guère la dixième partie de l'intervalle de deux franges. Si l'on suppose que la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence au centre soit 0,9, c'est-à-dire que le centre soit à peine éclairé, le diamètre du premier anneau est pour l'étalon de $2^{mm},5$ et la longueur d'onde 500, $1^{\circ}32'$, et sa largeur $2',5$ seulement.

La répétition des mesures nous renseigne seulement sur les erreurs accidentelles; il peut d'autre part se glisser une erreur systématique dans ces mesures.

On peut déduire la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence au centre du pointé de l'un quelconque des anneaux visibles. Il est rationnel toutefois de s'adresser aux plus petits, car une erreur angulaire donnée introduit sur l'ordre d'interférence au centre une erreur d'autant plus faible que le diamètre est moindre. Toutefois le pointé de très petits anneaux entraîne une erreur due à ce qu'il y n'a pas coïncidence entre le milieu géométrique des anneaux et le maximum de lumière qui en constitue le milieu physique. Cela tient à ce que la loi de répartition des franges n'est pas linéaire, mais est donnée par un cosinus, et peut être prise parabolique.

Soient donc N l'ordre d'un anneau, y la distance angulaire du milieu physique de cet anneau au centre, $N+\varepsilon$ ordre d'interférence au centre, on aura :

$$N = (N+\varepsilon)\cos y, \quad \text{ou} \quad \varepsilon = N\frac{y^2}{2}.$$

Si les bords de l'anneau sont définis par les rayons y' et y'', et si sa demi-largeur exprimée en franges est a, on aura :

$$\varepsilon - a = N\frac{y'^2}{2} \qquad \varepsilon + a = N\frac{y''^2}{2},$$

d'où

$$y'^2 + y''^2 = 2y^2.$$

Dans l'expérience on mesure le rayon y_1 défini par :

$$y' + y'' = 2y_1.$$

et l'on en déduit :

$$\varepsilon_1 = N\frac{y_1^2}{2}.$$

L'erreur commise est :

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{N}{2}(y^2 - y_1^2) = \frac{N}{8}[2(y'^2 + y''^2) - (y' + y'')^2],$$

ou

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{N}{8}(y'' - y')^2.$$

ce qui peut s'écrire, en développant et remplaçant y' et y'' par leurs valeurs en ε et a,

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{\varepsilon^2}}\right) = \frac{a^2}{4\varepsilon}$$

L'ordre d'interférence mesuré sera donc trop petit, et ce d'autant plus que ε sera plus petit; en fait, des mesures spéciales ont montré que les valeurs de ε tirées des pointés faits sur le premier anneau à peine sorti et sur le second ont des parties fractionnaires légèrement différentes, comme l'indique le tableau suivant :

	I.	II.	III.
Premier anneau, ε_1	0,237	0,121	0,087
Second anneau, ε	1,244	1,130	1,093
$\varepsilon_1 - \varepsilon$	0,007	0,009	0,006

Ces différences sont bien dans le sens prévu et donnent pour a :

a	0,060	0,057	0,054
Moyenne..................		0,057	

Si l'on veut que l'erreur soit inférieure à 0,005, on

devra avoir pour les argentures considérées :

$$\varepsilon > \frac{(0,057)^2}{4 \times 0,005} \quad \text{ou} \quad \varepsilon > 0,4.$$

Ajoutons que la mesure directe de la largeur de l'anneau faite en déterminant l'ordre d'interférence au centre pour un anneau évanescent a donné, dans la dernière des trois expériences ci-dessus, $a = 0,052$, en parfaite concordance avec la valeur calculée, malgré l'extrême difficulté de ces mesures, dans lesquelles l'ordre d'interférence est déterminé à $\frac{1}{2000}$ près environ. Nous nous sommes un peu étendus sur ce point, parce que les résultats ci-dessus montrent la très grande précision de nos pointés.

Il résulte de là que l'on peut obtenir des résultats légèrement inexacts si l'on pointe un anneau trop petit; si le premier anneau est de trop petit diamètre ($\varepsilon < 0,3$ par exemple), on pointera le suivant. ε sera alors compris entre 1 et 2; rien n'est changé aux formules, P est toujours le numéro de l'anneau mesuré.

En résumé, les fractions ε et ε' sont connues avec une erreur absolue sûrement inférieure à 0,01; il en est de même des ordres d'interférence p et p', qui s'en déduisent en ajoutant des nombres entiers à ε et ε'. Cherchons, d'après cela, la précision du résultat λ'.

L'équation $\frac{d\lambda'}{\lambda'} = \frac{dp}{p} - \frac{dp'}{p'}$ montre que dp et dp' étant moindres que 0,01, pour avoir le $\frac{1}{1000000}$ sur λ', il suffit que p et p' soient de l'ordre de 10000, c'est-à-dire que l'épaisseur de l'étalon atteigne 2 à 3^{mm}.

Naturellement, pour une raie large, les anneaux seront moins nets, les pointés moins précis et le résultat moins exact; mais cela provient d'un défaut de précision dans la définition de ce que l'on mesure. A partir d'une certaine limite, on ne gagne plus rien en opérant sur des anneaux d'ordre plus élevé; les anneaux peuvent même devenir tellement troubles que toute mesure devienne impossible.

Enfin, il faut, pour le calcul de λ', connaître les entiers P et P', numéros d'ordre des anneaux dont on a mesuré le diamètre. On a vu que le premier, correspondant au cadmium, est toujours connu sans aucune difficulté. Quant à P', on le déduira d'une valeur approchée de λ'. Dans l'équation $\lambda' = \frac{P\lambda}{P'}(1 + B\delta^2 - B\delta'^2)$ la parenthèse est connue, ainsi que λ et P. Si l'on donne à λ' une valeur approchée, on en déduira une valeur approchée de P'.

Si la valeur de λ' est erronée de $d\lambda'$, la valeur de P' sera erronée de dP' et l'on aura $\frac{dP'}{P'} = -\frac{d\lambda'}{\lambda'}$.

Il faut que cette erreur dP' soit assez petite pour n'entraîner aucune ambiguïté sur le nombre entier P', qu'il faut choisir. Cette condition sera largement satisfaite si l'erreur dP' est en valeur absolue inférieure à $\frac{1}{3}$. Il faut pour cela que l'on ait $\frac{d\lambda'}{\lambda'} < \frac{1}{3P'}$.

Par exemple, si l'on se sert de l'étalon de $2^{mm},5$, P' est de l'ordre de 10000, et il suffit largement que λ' soit connu à $\frac{1}{30000}$. Pour toutes les radiations que nous avons mesurées, nous possédions déjà des valeurs de λ' dont la précision dépassait cette limite; il n'a pas été utile d'employer un étalon moins épais.

Marche d'une expérience. — Pour éliminer l'influence des variations de température, il est rationnel d'intercaler la mesure de l'un des systèmes d'anneaux entre deux mesures de l'autre système; on opère de la façon suivante : Un observateur fait deux ou trois pointés sur la radiation du cadmium, puis deux ou trois sur la radiation à mesurer, puis deux ou trois sur le cadmium. La moyenne de tous les pointés sur le cadmium sert à calculer δ; la moyenne des pointés sur la radiation λ' donne δ'. Le second observateur refait les mêmes mesures; les observations correspondant aux deux observateurs sont calculées séparément et donnent pour λ' deux valeurs indépendantes.

Influence des changements de phase par réflexion. — Soit, pour une radiation de longueur d'onde λ, p l'ordre d'interférence au centre. La quantité $e = p\frac{\lambda}{2}$ est, par définition, l'épaisseur optique de la lame d'air comprise entre les deux surfaces argentées.

On a raisonné jusqu'ici comme si cette épaisseur était indépendante de λ. Il n'en est pas rigoureusement ainsi, à cause des changements de phase par réflexion sur l'argent, très légèrement variables avec la longueur d'onde. En d'autres termes, tout se passe comme si chaque espèce de radiation subissait la réflexion sur un certain plan, que l'on peut appeler surface optique du verre argenté (1) ; cette surface est très légèrement variable avec la longueur d'onde. Il est évident que ce phénomène, extrêmement petit comme on va le voir, modifie un peu les résultats énoncés. Pour s'en affranchir, il suffit de faire deux observations avec les mêmes argentures et des différences de marche très différentes. Il revient au même de faire une étude préalable du phénomène, pour en déduire les corrections qu'il entraîne sur les longueurs d'onde calculées par les formules ci-dessus.

Soient λ la radiation verte du cadmium, λ' une autre radiation ; pour une même lame d'air, on aura des ordres d'interférence p, p' et des épaisseurs optiques e_λ, $e_{\lambda'}$ très légèrement différentes. On a :

$$2e_\lambda = p\lambda \qquad 2e_{\lambda'} = p'\lambda'$$

D'où

$$\lambda' = \frac{e_{\lambda'}}{e_\lambda}\frac{p}{p'}\lambda ;$$

au lieu de cela, on a calculé : $\lambda'_0 = \frac{p}{p'}\lambda$;

à cette valeur λ'_0, il faut donc ajouter une correction :

$$(1) \qquad \gamma = \lambda' - \lambda'_0 = \frac{p\lambda}{p'}\,\frac{e_{\lambda'} - e_\lambda}{e_\lambda} = 2\,\frac{e_{\lambda'} - e_\lambda}{p'}.$$

(1) La surface matérielle de l'argent, d'ailleurs assez difficile à définir, n'intervient en rien dans ces questions purement optiques.

Il suffit, pour la calculer, de connaître la différence des épaisseurs optiques correspondant aux deux radiations. Cette différence reste évidemment indépendante de la distance des surfaces argentées. On la détermine par des expériences spéciales faites au moyen d'interférences à petites différences de marche, sur des radiations de longueurs d'onde connues.

Les glaces argentées sont enlevées de l'étalon et mises à l'interféromètre ; on les rapproche presque jusqu'au contact, de façon à former une lame mince à faces argentées. Les franges de cette lame sont observées en lumière parallèle et normale au moyen d'une lunette qui pointe la lame mince.

Éclairons l'appareil simultanément par deux radiations λ, λ' et soit, pour fixer les idées, $\lambda > \lambda'$. Dans ce double système de franges, cherchons une coïncidence exacte entre deux franges ; soit la $q^{\text{ième}}$ coïncidence qui paraît exacte, c'est-à-dire qu'une certaine frange d'ordre p, due à la radiation λ, coïncide exactement avec la frange $(p+q)$ due à λ'. Enfin soient sur cette frange e_λ, $e_{\lambda'}$ les épaisseurs optiques de la lame mince pour les deux radiations. On a :

$$2\,e_\lambda = p\lambda \qquad 2\,e_{\lambda'} = (p+q)\,\lambda',$$

d'où

$$e_{\lambda'} - e_{\lambda} = \frac{\lambda-\lambda'}{2}\left(q\,\frac{\lambda'}{\lambda-\lambda'} - p\right) = \frac{\lambda-\lambda'}{2}\,\rho,$$

en posant

$$q\,\frac{\lambda'}{\lambda-\lambda'} - p = \rho.$$

Par suite on peut calculer $e_{\lambda'} - e_\lambda$, différence des épaisseurs optiques pour les deux radiations qui ont servi à l'expérience.

$\Big($Remarquons que $\frac{\lambda'}{\lambda-\lambda'}$ est la période de coïncidence exprimée en fonction de λ.$\Big)$

Dans cette recherche, il ne faut pas choisir des radiations λ et λ' trop voisines.

Cette recherche d'une coïncidence exacte revient, en définitive, à un pointé d'une frange d'un des systèmes par rapport aux franges de l'autre; mais l'observation d'une coïncidence est plus simple, et la coïncidence exacte se détermine avec une très grande précision, car la moindre inexactitude se traduit par une dissymétrie de coloration. En réalité, on ne trouve pas toujours une coïncidence exacte; on en cherche deux légèrement inexactes, l'une dans un sens, l'autre dans l'autre, c'est-à-dire présentant des dissymétries, l'une dans un sens, l'autre dans l'autre. Elles donneront des valeurs de ρ erronées l'une par excès, l'autre par défaut.

Ces recherches sont faciles, grâce à l'interféromètre, qui permet de faire défiler les franges.

Cette méthode des coïncidences est remarquablement précise : elle détermine la position relative des surfaces optiques pour deux radiations à environ $0^{\mu\mu},1$ (un dix-millième de micron). Comme radiation, on a employé : la rouge et la verte du cadmium ($644^{\mu\mu}$ et $508^{\mu\mu}$); la verte et la violette de l'arc au mercure dans le vide ($546^{\mu\mu}$ et $436^{\mu\mu}$).

Un exemple fera comprendre le détail de la marche suivie :

Argentures ayant servi avec l'étalon de 10^{mm}. (Ces argentures sont les plus épaisses que nous ayons employées; ce sont celles qui ont donné les phénomènes de changement de phase les plus grands).

Épaisseur de la couche d'argent : $61^{\mu\mu}$.

Première observation. — Radiations 644 et 508. — Les 29ᵉ et 33ᵉ coïncidences sont presque exactes, mais inexactes l'une dans un sens, l'autre dans l'autre. Elles donnent respectivement pour ρ 0,037 et 0,077. On admet 0,065, d'après l'aspect des coïncidences, d'où

$$e_{644} - e_{508} = -4^{\mu\mu},4.$$

Deuxième observation. — Radiations 644 *et* 546. — La 24ᵉ coïncidence est exacte. Elle donne : $\rho = 0,042$,

d'où

$$e_{644} - e_{546} = -2^{\mu\mu},1.$$

Troisième observation. — Radiations 546 *et* 435. — Les coïncidences 40 et 41 sont inexactes, l'une dans un sens, l'autre dans l'autre, et donnent pour ρ 0,140 et 0,094; on admet $\rho = 0,12$, d'où

$$e_{546} - e_{436} = +6^{\mu\mu},6.$$

Rapportant tout à la raie 508, on en déduit par différence :

λ.	$e_\lambda - e_{508}$.
	$\mu\mu$
644	$-4,4$
546	$-2,3$
508	0
436	$+4,3$

avec ces quatre points on peut trouver la courbe qui donne $e_\lambda - e_{508}$, en fonction de λ (*fig.* 2, courbe A).

Les corrections γ s'en déduisent par la formule (1), qui qui peut s'écrire de la façon suivante : pour la raie 508, l'ordre d'interférence est 39500; pour la raie λ', il sera

$$p' = \frac{39\,500}{\lambda'} \times 508.$$

D'où

$$\gamma = 2\,\frac{e_{\lambda'} - e_{508}}{39\,500}\,\frac{508}{\lambda'}.$$

La courbe de correction se déduit de la courbe des $e_\lambda - e_{508}$ en multipliant les ordonnées par une quantité proportionnelle aux abscisses (*fig.* 2, courbe B).

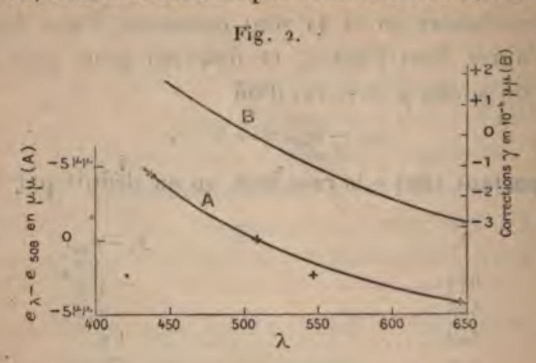
On voit que la correction sur les longueurs d'onde n'atteint pas $3 \times 10^{-4\,\mu\mu}$, soit environ un demi-millionième.

Avec des étalons moins épais, les corrections seraient plus fortes; mais d'autre part les argentures que l'on vient d'étudier sont les plus épaisses et aussi celles qui ont donné les plus fortes valeurs pour les $e_\lambda - e_{508}$ (l'épaisseur de nos argentures oscille entre 40 et $61^{\mu\mu}$).

En fait la correction de phase n'a jamais dépassé

8×10^{-4} μμ, soit à peu près un millionième et demi en valeur relative. Si cette correction était erronée de 50 pour 100, cela n'affecterait pas le millionième, et elle es

Fig. 2.



connue à un dixième près environ. On voit que cela n'entraîne aucune erreur notable et que, si les pertes de phase obligent à un travail assez délicat, du moins ce phénomène ne diminue en rien la précision des résultats; il est même remarquable que l'on soit obligé de tenir compte de quantités aussi petites.

IV.

Raies du fer.

Le spectre du fer est l'un de ceux qui ont été pris le plus souvent comme spectre de comparaison dans les mesures spectroscopiques par interpolation, à cause de l'éclat et du nombre de raies de ce spectre, et de la facilité avec laquelle on l'obtient; les raies du fer apparaissent presque toujours comme raies d'impuretés, lorsque l'arc électrique est produit entre des électrodes de charbon. Beaucoup de ces raies sont assez fines pour fournir de bons repères. Il était donc utile de mesurer avec toute la précision possible la longueur d'onde de quelques-unes d'entre elles.

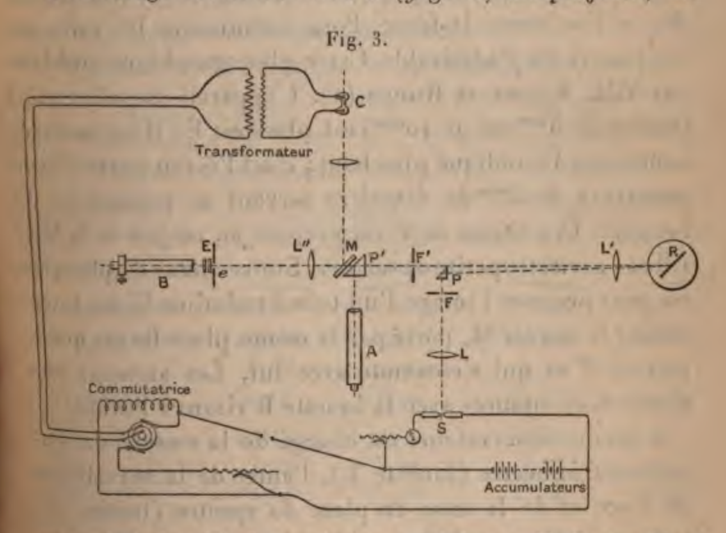
La source employée est l'arc électrique jaillissant entre deux tiges de fer de 1^{cm} de diamètre, portées par un simple régulateur à main. Le courant est produit par une batte-

rie d'accumulateurs donnant une tension de 120 volts. Un rhéostat permet de régler l'intensité du courant, qui est en moyenne de 8 ampères environ.

Le spectre de cette source contenant un nombre immense de raies, il fallait isoler successivement les diverses raies à mesurer en se servant d'un système à forte dispersion. Après divers essais au moyen de prismes, on s'est servi d'un réseau plan de Rowland de 8^{cm} de largeur, 5^{cm} de hauteur et 558 traits par millimètre, employé avec une seule lentille servant à la fois de lentille collimatrice et d'objectif de projection.

Une image réelle de l'arc S (*fig.* 3) est projetée, au

Fig. 3.



moyen de la lentille L, sur la fente éclairante F. La lumière qui a traversé cette fente est renvoyée, par le prisme à réflexion totale P, sur la lentille L′ ($f = 70^{cm}$) et le réseau plan R. La lumière diffractée traverse de nouveau L′ et vient former un spectre réel sur la deuxième fente F′, qui laissera passer seulement la radiation que l'on veut mesurer. Le réseau est porté sur la plate-forme d'un goniomètre; en la faisant tourner, on fait défiler le spectre, qui reste au point. Ce mouvement peut être produit à distance.

Il est nécessaire, pour reconnaître la raie que l'on veut mesurer, que l'on puisse apercevoir une certaine étendue du spectre. A cet effet, la fente F', qui se place dans un porte-fiche de banc de diffraction, peut être enlevée, et le spectre réel examiné au moyen d'un viseur A, grâce au prisme à réflexion totale P' placé sur une plate-forme que l'on peut escamoter et remettre en place en agissant sur un cordon. La croisée des fils du viseur A est pointée, une fois pour toutes, sur la fente F'. Pour amener une raie sur F', on enlève celle-ci, ce qui permet de voir une certaine étendue du spectre et, par suite, de reconnaître les raies. On amène celle que l'on a choisie sur la croisée des fils, et l'on remet la fente. Pour reconnaître les raies on s'est servi de l'admirable Carte photographique publiée par MM. Kayser et Runge ([1]). L'appareil interférentiel (étalon de 5^{mm} ou de 10^{mm}) est placé en E; il est monté, comme on l'a indiqué plus haut; *e* est l'écran percé d'une ouverture de 3^{mm} de diamètre servant au passage de la lumière. Une image de F' est projetée au moyen de la lentille L'' sur cette petite ouverture. Sur ce même diaphragme on peut projeter l'image d'un tube à cadmium C, en interposant le miroir M, porté par la même plate-forme que le prisme P' et qui s'escamote avec lui. Les anneaux sont observés et mesurés avec la lunette B visant à l'infini.

L'un des observateurs est chargé de la mesure des diamètres d'anneaux (lunette B), l'autre de la surveillance de l'arc et de la mise en place du spectre (lunette A); la tige qui commande la rotation du réseau est à portée de sa main. Lorsque la plate-forme P' est abaissée, l'observateur A peut examiner le spectre, tandis que B reçoit la lumière du cadmium; lorsque la plate-forme est escamotée, l'observateur B reçoit la lumière de la raie isolée par F'.

Comme valeurs approchées des λ', on a pris soit les nombres de MM. Kayser et Runge (*loc. cit.*), soit ceux de

([1]) KAYSER et RUNGE, *Abhandlungen der Kön. Akad. der Wiss. zu Berlin*, 1888.

Rowland dans le spectre solaire, après les avoir multipliés par des facteurs convenables à peu près connus, pour ramener leur échelle à la nôtre (0,99998 pour Kayser et Runge, 0,999963 pour Rowland); jamais il n'y a eu la moindre hésitation sur le nombre entier P'.

On a utilisé l'étalon de 5^{mm} pour toutes les raies mesurées; quelques-unes seulement sont assez fines pour que l'on ait pu en outre employer l'étalon de 10^{mm}.

On aurait pu avoir des raies plus fines en employant l'arc dans le vide (¹); les longueurs d'onde auraient été mieux déterminées, mais elles auraient été un peu différentes de celles qui correspondent à l'arc dans l'air, et c'est ce dernier qu'emploient les spectroscopistes.

Voici, à titre d'exemple, les mesures sur une raie :

Kayser et Runge..................	561,581
Rowland ⊙......................	561,5877
λ' admis pour le calcul de P'.......	561,568

Date..........	2 avril 1901.		16 avril.	
Étalon........	5^{mm}	Argentures moyennes.	10^{mm}	Argentures moyennes.
Observateurs..	Fabry.	Perot.	Fabry.	Perot.
P.............	19484	id.	39462	id.
δ.............	7,06	7,10	5,79	5,87
B $\delta^2\times 10^6$......	50,18	50,75	33,64	34,59
P'............	17646	id.	35739	id.
δ'.............	5,72	5,80	5,21	5,32
B' $\delta'^2\times 10^6$.....	32,83	33,75	27,20	28,36
$\frac{P\lambda}{P'}$...........	561,55613	id.	561,56238	id.
λ'............	561,5659	561,5657	561,5660	561,5659
Corr. de phase.	−0,0002	−0,0002	−0,0001	−0,0001
λ' corrigé.....	561,5657	561,5655	561,5659	561,5658
λ' moyen......		561,5657		

Erreur relative maximum : $3,6\ 10^{-7}$ (à titre d'indication).

Il n'y a pas lieu de chercher une comparaison entre

(¹) *Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. IX, p. 369; 1900.

nos nombres et ceux des autres observateurs : ceux de Kayser et Runge ne sont pas assez exacts ; ceux de Rowland se rapportent presque tous au Soleil, et l'on sait qu'entre les longueurs d'onde d'une même raie dans le Soleil et dans l'arc il peut y avoir des différences notables.

Les résultats sont donnés dans le Tableau II, à la fin de ce Mémoire.

V.

Spectre solaire.

Les innombrables raies du spectre solaire peuvent fournir l'échelle spectroscopique la plus complète que l'on puisse imaginer ; aussi est-ce à ce spectre que les spectroscopistes ont toujours emprunté leurs repères fondamentaux. En particulier, l'application de la méthode des coïncidences de Rowland, qui exige des repères très nombreux, eût été sans doute impossible sans cet ensemble de raies. En dehors de son très grand intérêt propre, le spectre solaire offre une véritable importance en général.

Depuis les travaux de Rowland, toutes les mesures spectroscopiques sont interpolées au moyen de ses nombres, et, par suite, rapportées à son échelle. Cette échelle est-elle parfaitement correcte ? Les rapports des longueurs d'onde y sont-ils parfaitement exacts ? Enfin, quelle est, exactement, l'unité adoptée ? C'est en vue de résoudre ces questions que nous avons entrepris les recherches suivantes. On aurait pu, pour cela, mesurer les longueurs d'onde d'un certain nombre de raies brillantes que l'on aurait, d'autre part, rapportées à l'échelle de Rowland par interpolation relativement aux raies solaires. Il a paru plus sûr et plus élégant de comparer directement, par une méthode interférentielle, les longueurs d'onde d'un certain nombre de raies solaires avec la raie verte du cadmium. Cette mesure interférentielle directe

était possible grâce aux propriétés particulières des interférences des lames argentées.

La méthode suivie est celle-ci :

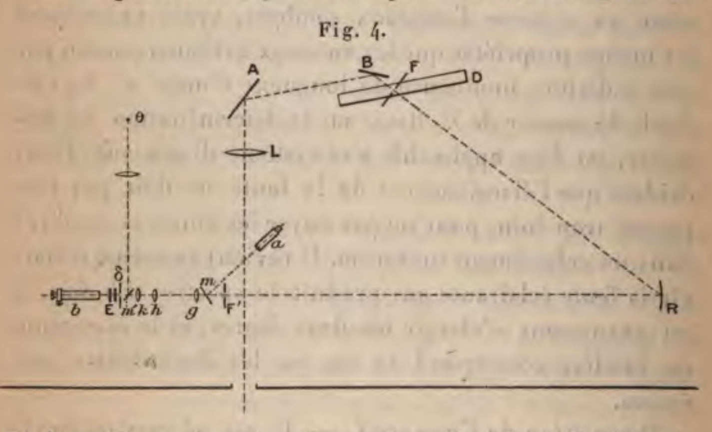
Projetons un spectre solaire réel sur une fente F', et éclairons l'appareil interférentiel avec la lumière qui l'a traversée. Cette lumière, d'autant plus homogène que la fente F' est plus fine et le spectre plus pur, donnera, si la différence de marche n'est pas trop grande, un système d'anneaux. Si l'on élargit progressivement la fente F', la lumière devient de moins en moins homogène, les anneaux se troublent et ne tardent pas à disparaître. Supposons maintenant que dans la région du spectre qu'embrasse la fente F' se trouve une raie solaire de longueur d'onde λ'. Dans la lumière complexe que laisse passer la fente, cette radiation manque; on aura donc dans le champ de la lunette un système d'anneaux sombres, ayant exactement les mêmes propriétés que les anneaux brillants donnés par une radiation lumineuse de longueur d'onde λ'. La méthode de mesure de λ', basée sur la détermination du diamètre, est donc applicable à ce système d'anneaux. Il est évident que l'élargissement de la fente ne doit pas être poussé trop loin, pour ne pas noyer les anneaux sombres dans un éclairement uniforme. Il revient au même d'élargir la fente éclairante qui produit le spectre. En fait, il est avantageux d'élargir les deux fentes, et le maximum de lumière correspond au cas où les deux fentes sont égales.

Disposition de l'appareil. — Il est nécessaire que le spectre soit assez dispersé pour séparer avec certitude la raie que l'on veut mesurer, ce qui, dans certaines régions du spectre, exige une très forte dispersion. Nous avons employé un réseau concave de Rowland du plus grand modèle (14^{cm},5 de longueur, 5^{cm} de hauteur, 6^{m},50 de rayon de courbure, 568 traits par millimètre); nous utilisons le deuxième spectre. Ce réseau était monté d'une

façon différente de la méthode habituelle ; dans le montage classique de Rowland, la fente éclairante est fixe, et l'image diffractée change de position lorsque l'on passe d'une raie à une autre. Il aurait fallu rendre mobile la fente F′ et avec elle l'appareil interférentiel, la lunette d'observation et le tube à cadmium. La préparation de chaque mesure aurait exigé un temps fort long; nous avons préféré laisser fixe toute la partie de l'installation qui correspond à l'expérience d'interférence. Il faut, pour cela, que la fente F′ soit fixe et que le faisceau qui la traverse soit fixe également, par suite que le réseau ne bouge pas. Il faut alors, pour passer d'une raie à une autre, déplacer la fente éclairante F, sans qu'elle cesse de recevoir l'image solaire.

La disposition adoptée est représentée sur la figure 4.

Fig. 4.



La fente F′ est au centre de courbure du réseau R; l'un et l'autre sont fixes. Pour faire défiler le spectre, toujours au point sur la fente F′, il faut déplacer F sur le cercle ayant RF′ pour diamètre. Dans l'étendue du spectre que nous avons employé, de $\lambda = 460$ à $\lambda = 650$, le déplacement de F atteint $1^{m},90$ sur un cercle de $6^{m},50$ de diamètre. Cet arc de cercle ne diffère pas beaucoup de sa corde; on a donc porté la fente F sur le patin d'un banc de diffraction D, occupant la position de cette corde; ce

patin peut recevoir un mouvement lent par une vis de rappel commandée à distance. Comme l'arc de cercle ne coïncide pas avec sa corde, il faut déplacer un peu la fente F dans la direction FR pour maintenir le spectre au point; ce mouvement s'obtient à l'aide d'une crémaillère. Enfin, la fente F ne doit pas cesser de recevoir le faisceau solaire dans la direction FR. La figure 4 indique sa marche : après s'être réfléchi sur les miroirs d'un héliostat polaire et d'un porte-lumière, le faisceau pénètre dans la salle d'observation. Il subit en A une première réflexion qui lui donne une direction parallèle à D. Le miroir B, porté par le même patin que F, renvoie le faisceau vers le réseau. Pour passer d'une région du spectre à une autre, on fait glisser le patin qui porte B et F; ces deux appareils ne cessent pas de recevoir le faisceau; il suffit de faire tourner très légèrement B (vis tangente) pour que le faisceau continue à tomber sur R; cette rotation est négligeable lorsque le déplacement est faible.

Il est indispensable de projeter sur la fente éclairante F une image réelle du Soleil; on interpose sur le trajet de la lumière une lentille L de $3^{m},50$ de distance focale, ce qui donne une image de 3^{cm} de diamètre environ.

En résumé, lorsque l'on veut faire dans le spectre de petits déplacements (quelques $\mu\mu$), il n'y a qu'à faire glisser le patin. Si le déplacement est grand, il faut, en outre, déplacer L, faire tourner B et refaire la mise au point en faisant glisser F suivant FR. Le dernier seul de ces réglages doit être fait avec précision. Il n'y a pas d'inconvénient à le parachever en déplaçant un peu F' suivant F'R, ce que l'on fait avec un mouvement à crémaillère. Dans tous les cas, le faisceau qui émerge de F' conserve une position invariable.

La fente F' peut être enlevée du porte-fiche qui la soutient, et le spectre examiné au moyen du viseur *a*, grâce au miroir *m* que l'on peut escamoter. L'observateur qui regarde dans ce viseur a, à portée de la main, la tige qui

commande le mouvement du patin. Pour amener sur F′ la raie que l'on veut mesurer, on opère ainsi : on donne à F une très faible largeur ($0^{mm},05$ environ) de manière que le spectre soit parfaitement net. La lunette *a* est mise au point sur F′, la croisée des fils étant pointée sur elle. On enlève cette fente, et le spectre réel réfléchi dans le miroir apparaît. Sans toucher au tirage du viseur, on met au point au moyen de F. On peut alors, à l'aide de la Carte de Rowland, reconnaître les raies et choisir celle que l'on veut mesurer. On élargit alors la fente F ($0^{mm},5$ environ). Les raies restent visibles, quoique troubles. En faisant glisser le patin, on amène celle que l'on a choisie sur la croisée des fils du viseur; enfin on remet F′ et l'on escamote le miroir *m*.

C'est le faisceau qui émerge de F′ qu'il faut utiliser à l'appareil interférentiel. Ce faisceau est relativement faible et d'étendue angulaire médiocre; il importe de l'utiliser le mieux possible.

Or le faisceau est limité par l'étendue du réseau et l'ouverture presque linéaire de la fente. D'autre part, après sa sortie de F′, le faisceau doit : 1° passer à travers le petit diaphragme qui recouvre l'étalon; 2° éclairer, dans la lunette qui vise à l'infini, une surface suffisante pour montrer les deux ou trois premiers anneaux; un champ de 2° à 3° est suffisant; plus grand, il serait nuisible, car la lumière serait gaspillée.

Pour réaliser ces conditions, il paraît rationnel d'intercaler entre F′ et l'étalon un système optique qui projette sur le diaphragme une image de la fente aussi petite que possible et donne, dans la lunette visant à l'infini, une image du réseau. Il est impossible de satisfaire à ces deux conditions avec une seule lentille; avec deux on le peut d'une infinité de manières. Le système optique ainsi constitué devra avoir un de ses plans focaux confondu avec le réseau. Si Φ est la distance focale du système, *a* et *b* la hauteur et la largeur du réseau, le champ sera un rectangle

d'étendues angulaires $\frac{a}{\Phi}, \frac{b}{\Phi}$. Si r est le rayon de courbure du réseau (distance RF′), l'image de la fente sera ainsi définie : $\frac{\text{image}}{\text{objet}} = \frac{\Phi}{r}$. Ainsi, quoique le problème proposé soit soluble d'une infinité de manières, toutes les solutions sont équivalentes. La distance focale du système intervient seule. Suivant que l'on fera les pointés d'anneaux dans le sens horizontal ou dans le sens vertical, on sera amené à prendre $\Phi = 3^m,20$ ou $\Phi = 1^m,10$. Dans le premier cas, l'image de la fente sera trop grande; dans le second, l'ouverture angulaire du faisceau dans le sens horizontal sera trop grande et l'on perdra de la lumière.

On arrive à avoir un bien meilleur résultat avec un système à distances focales inégales dans les deux sens, de façon à donner, dans le sens vertical, un grand champ et une image de la fente petite (Φ petit) et une image de la fente agrandie, avec un petit champ dans le sens horizontal (Φ grand). On y arrive par une combinaison de lentilles cylindriques.

Plaçons d'abord deux lentilles cylindriques à génératrices horizontales, formant un système qui ait un plan focal sur le réseau, une distance focale Φ et donnant pour un point sur F′ une focale horizontale sur le diaphragme δ. Ce système donne des focales horizontales et, par suite, limite les images dans le sens vertical.

Ajoutons deux autres lentilles cylindriques, à génératrices verticales, satisfaisant aux mêmes conditions, mais avec une distance focale Φ'. Elles limitent les images dans le sens horizontal sans changer les focales du système précédent. Le champ sera donc un rectangle dont la hauteur et la largeur angulaires seront $\frac{a}{\Phi}$ et $\frac{b}{\Phi'}$; on peut donc les choisir toutes deux en déterminant convenablement Φ et Φ'.

On a choisi, pour les ouvertures angulaires, 150′ dans le sens vertical et 60′ dans le sens horizontal, ce qui conduit à

$$\Phi = 1^m,10, \qquad \Phi' = 8^m.$$

Les dimensions de l'image de la fente seront ainsi définies :

Dans le sens vertical........ $\frac{\text{image}}{\text{objet}} = \frac{1,1}{6,5} = 0,17$

Dans le sens horizontal..... $\frac{\text{image}}{\text{objet}} = \frac{8}{6,5} = 1,2$

En résumé, le système optique, composé de quatre lentilles cylindriques, jouit des propriétés suivantes : tout point pris sur le réseau a une image à l'infini (puisque les deux focales correspondant à un point sont à l'infini), mais l'image d'un cercle tracé sur le réseau est une ellipse fortement allongée dans le sens vertical (rapport des axes, 7,3); le rectangle du réseau allongé horizontalement a pour image, dans la lunette, un rectangle allongé verticalement. Tout point pris sur la fente a aussi une image sur le diaphragme, et un cercle tracé sur la fente a pour image une ellipse allongée horizontalement (rapport des axes, 7,3); l'image de la fente tend ainsi vers la forme carrée. De cette façon la lumière est utilisée d'une manière parfaite.

Ces quatre lentilles, qui peuvent être déterminées d'une infinité de manières, l'ont été comme suit : deux des lentilles cylindriques, placées au même point, sont remplacées par une lentille sphérique et une cylindrique. Les deux autres sont alors déterminées.

En g on a placé une lentille sphérique de +1 dioptrie et une cylindrique de +2 dioptries à génératrices verticales.

En h une lentille cylindrique de +2,5 dioptries à génératrices verticales.

En k une lentille cylindrique à génératrices horizontales, de +7 dioptries.

En E est l'étalon, en δ le diaphragme, en b la lunette servant à mesurer les diamètres d'anneaux.

On peut également envoyer la lumière du tube à cadmium θ sur le diaphragme, au moyen du miroir m' que

l'on peut escamoter; une image de ce tube est projetée sur δ.

Choix des raies solaires. — Parmi les raies solaires, on a choisi, pour en faire la mesure, quelques-unes de celles qui donnent les plus beaux anneaux. Les raies les plus fortes sont trop larges, leur longueur d'onde est mal définie, et les anneaux troubles. Certaines raies très faibles donnent des anneaux très fins, mais peu visibles. Les raies qui nous ont paru donner les résultats les mieux définis sont, pour la plupart, des raies dont l'intensité est notée entre 5 et 7 dans les Tables de Rowland [1]. On a choisi autant que possible des raies isolées, pour qu'il ne puisse y avoir de confusion.

Comme appareil interférentiel, nous nous sommes servis uniquement de l'étalon de $2^{mm},5$. Beaucoup de raies donnent des anneaux encore bien visibles avec des épaisseurs plus grandes, mais déjà avec l'étalon de 5^{mm} ces anneaux sont troubles, et l'on perdrait en précision sur les pointés ce que l'on gagnerait par la valeur plus grande du numéro d'ordre.

Marche d'une mesure. — L'un des observateurs, placé à la lunette a, est chargé d'amener les raies sur la fente F′. Sans se déplacer, il manœuvre la tige qui commande le patin, pour faire défiler le spectre; il déplace la fente F′ dans le sens F′R pour parachever la mise au point; il enlève et remet la fente F′, enfin escamote le miroir m. Cette dernière manœuvre est faite lorsque la raie est sur la fente; la lumière peut alors parvenir à l'appareil interférentiel.

Le deuxième observateur, placé à la lunette b, est chargé des mesures de diamètre. Il commande l'escamotage du miroir m' et l'interrupteur de la commutatrice pour l'allumage du tube à cadmium. Les mesures de diamètre se font dans l'ordre indiqué plus haut, et les calculs sont conduits de la même manière.

---

(1) *Preliminary Tables of solar spectrum wave-lengths* (*Astrophysical Journal*, t. I à V, *passim*). Les nombres caractérisant l'intensité des raies croissent avec celle-ci.

Il est extrêmement important de s'affranchir des erreurs provenant des variations de longueur d'onde dues à la rotation solaire. Lorsqu'on passe du centre à un bord de l'équateur solaire, la longueur d'onde varie de $\frac{1}{150000}$ de sa valeur; on peut commettre de ce chef une erreur sept fois plus grande que l'erreur accidentelle.

Les anneaux subissent une contraction ou une dilatation très visible lorsque l'on passe d'un bord à l'autre de l'équateur solaire.

On évitera ces variations si l'on projette sur la fente éclairante l'image du diamètre polaire du Soleil. Dans les conditions où nous avons opéré, ce diamètre était très sensiblement vertical; il suffisait que l'image solaire fût centrée sur le milieu de la fente.

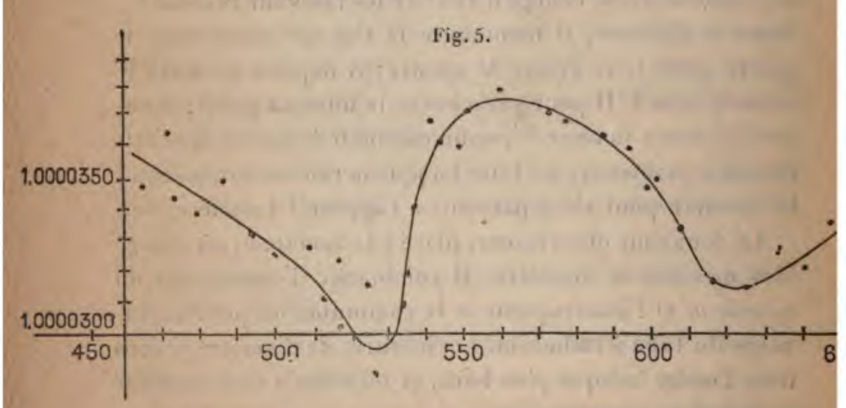
Résultats. — Nous avons mesuré les longueurs d'onde de 33 raies du spectre solaire réparties entre $460^{\mu\mu}$ et $650^{\mu\mu}$. Le Tableau III donne pour chaque raie :

La longueur d'onde λ_R indiquée par Rowland;

La longueur d'onde λ trouvée par nous;

Le rapport $\frac{\lambda_R}{\lambda}$ du premier nombre au second.

Fig. 5.



Le diagramme (*fig.* 5) résume le Tableau : les longueurs d'onde sont portées en abscisses, et les valeurs du rapport $\frac{\lambda_R}{\lambda}$ en ordonnées.

1° Une remarque s'impose de suite : les points ne sont pas placés au hasard, ils se distribuent régulièrement sur une courbe. L'écart entre les points et les ordonnées de la courbe ne dépasse pas un millionième. Ceci montre que les rapports de longueurs d'onde de radiations voisines ont été déterminés par Rowland avec une exactitude de cet ordre, précision que nous avons atteinte, sinon dépassée, dans la comparaison d'une radiation quelconque avec la raie verte du cadmium.

2° Si l'échelle de Rowland était normale, ces longueurs d'onde ne différeraient des nôtres que par un facteur constant; le rapport $\frac{\lambda_R}{\lambda}$ serait invariable, et la courbe précédente serait une droite horizontale. Il est visible qu'il n'en est pas ainsi, les variations systématiques du rapport étant énormément plus grandes que les écarts accidentels. Entre les longueurs d'onde $525^{\mu\mu}$ et $555^{\mu\mu}$, le rapport varie d'environ 8×10^{-6}.

De part et d'autre de la valeur moyenne, les écarts atteignent 4×10^{-6} ou, sur la longueur d'onde, $0^{\mu\mu},002$.

Les résultats précédents confirment ce qui a été dit sur les propriétés des réseaux : comme appareil d'interpolation, le réseau donne le millionième, mais, pour des radiations éloignées, les rapports des longueurs d'onde mesurés par Rowland peuvent présenter des écarts huit fois plus grands.

Toutes les mesures spectroscopiques modernes obtenues en partant des nombres de Rowland présentent les mêmes erreurs. Pour les corriger et, en même temps, les rapporter aux valeurs de Michelson et Benoît, il suffit de diviser les nombres par le rapport $\frac{\lambda_R}{\lambda}$ lu sur la courbe (5).

Les Tableaux suivants donnent :

Le Tableau I, les longueurs d'onde de quelques raies métalliques déterminées autrefois par nous par la Méthode des coïncidences (*Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. IX,

p. 369; 1900, et *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 406 et 492; 1900);

Le Tableau II, les longueurs d'onde des raies du fer dans l'arc à la pression atmosphérique;

Le Tableau III, les longueurs d'onde des raies solaires.

TABLEAU I.

Sources diverses.

Métal.	Source.	Longueur d'onde.
Mercure......	arc dans le vide	435,8343
Zinc	trembleur dans le vide	468,0138
Zinc	»	472,2164
Zinc	»	481,0535
Cuivre	»	510,5543
Cuivre	»	515,3251
Argent	»	520,9081
Cuivre	»	521,8202
Mercure......	tube	546,07424
Argent.......	trembleur dans le vide	546,5489
Mercure......	tube	576,95984
Cuivre	trembleur dans le vide	578,2090
Cuivre	»	578,2159
Mercure......	tube	579,06593
Sodium.......	flamme	588,9965
Sodium.......	»	589,5932
Zinc.........	trembleur dans le vide	636,2345
Lithium	flamme	670,7846

TABLEAU II.

Raies du fer.

473,6785	523,2954	558,6775	623,0733
485,9763	530,2321	561,5657	649,4992
500,1887	543,4525	576,3023	
508,3345	550,6783	606,5489	

dépouiller, sinon avec toute la rigueur antérieure, au moins avec une certaine approximation, représentent fidèlement la marche diurne des éléments magnétiques.

Notre nouvelle station du Val-Joyeux à Villepreux (Seine-et-Oise) est établie dans des conditions parfaites; les variations magnétiques n'y subissent aucune action autre que celle du champ terrestre. Au contraire, la station du Parc Saint-Maur se trouve, depuis le mois d'octobre 1900, sous l'influence de tout un réseau de lignes électriques à trolley. Les appareils réglementaires fonctionnent au Val-Joyeux, et les appareils amortis au Parc Saint-Maur. Les oscillations de la balance sont également amorties, mais l'effet est beaucoup moins sensible qu'aux deux autres appareils, et les courbes de la composante verticale ne peuvent être dépouillées qu'après avoir été régularisées à la main. Comme les oscillations dues aux courants des tramways ne sont pas symétriques sur l'axe de la courbe, la méthode du tracé moyen n'a qu'une valeur toute relative; je n'en parlerai que pour mémoire.

I.

J'ai comparé la variation diurne des trois éléments, D, H, Z, obtenue simultanément au Val-Joyeux et au Parc Saint-Maur du 1er avril au 30 septembre 1901, c'est-à-dire pendant la période annuelle de plus grande variation diurne. Les deux stations sont à 35^{km} l'une de l'autre, à la même latitude; les variations doivent y être à peu près identiques : elles le sont effectivement sur des étendues beaucoup plus grandes, par exemple à Paris et à Nantes, à Nice et à Perpignan, etc. De plus, les éléments doivent avoir la même marche dans les deux stations pendant la suspension du service des tramways, entre 2^h et 5^h. Le Tableau I résume cette comparaison.

TABLEAU I.

Parc Saint-Maur 1901 *moins* Val-Joyeux 1901.

Heures.	D.		H (¹).		Z (¹).	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1........	−0,1	+0,3	−5	+2	−3	+2
2........	−0,3	+0,1	−6	+1	−4	+1
3........	−0,4	0,0	−7	0	−5	0
4........	−0,4	0,0	−7	0	−6	−1
5........	−0,3	+0,1	−7	0	−5	0
6........	−0,1	+0,3	−3	+4	−2	+3
7........	+0,1	+0,5	0	+7	+1	+6
8........	+0,1	+0,5	0	+7	+1	+6
9........	0,0	+0,4	0	+7	+3	+8
10........	−0,4	0,0	0	+7	+2	+7
11........	−0,5	−0,1	+1	+8	+2	+7
12........	−0,4	0,0	+2	+9	+2	+7
13........	−0,2	+0,2	+3	+10	+1	+6
14........	0,0	+0,4	+4	+11	+1	+6
15........	+0.2	+0,6	+4	+11	+1	+6
16........	+0,3	+0,7	+4	+11	+1	+6
17........	+0,3	+0,7	+2	+9	+1	+6
18........	+0,4	+0,8	+3	+10	+2	+7
19........	+0,5	+0,9	+3	+10	+3	+8
20........	+0,5	+0,9	+4	+11	+3	+8
21........	+0,4	+0,8	+3	+10	+2	+7
22........	+0,4	+0,8	+2	+9	+2	+7
23........	+0,1	+0,5	−1	+6	−1	+4
24........	−0,1	+0,3	−3	+4	−3	+2

Déclinaison. — Les mesures absolues destinées à l'établissement du repère sont généralement faites entre 13^h et 15^h. On voit, d'après le Tableau précédent, que les valeurs observées sont affectées par les courants vagabonds, car le repère que l'on en déduit devrait être tel que l'écart à la moyenne soit sensiblement de même valeur dans les deux stations, aux heures d'interruption du service des tramways, de 2^h à 5^h; au lieu de cela, on observe que les déclinaisons au Parc Saint-Maur sont trop faibles de $0',4$ environ pendant cette période de calme (colonne 1). En ajoutant $0',4$ à tous les nombres de la première

(¹) Pour les deux composantes, les nombres représentent des unités du cinquième chiffre C.G.S.

colonne, de façon à établir l'uniformité dans les deux stations aux heures d'interruption du service, comme il semble naturel de l'admettre, on trouve (colonne 2) que la déclinaison observée au Parc Saint-Maur, à peu près exacte vers le milieu de la journée, est trop élevée de 6^h à 9^h et de 14^h à 24^h, mais surtout entre 18^h et 22^h où l'excès atteint $0',9$. En fait, la déclinaison, qui normalement passe par sa valeur moyenne à 18^h, n'y passe plus maintenant qu'à 21^h et même 22^h.

Composante horizontale. — En faisant le même raisonnement pour la composante horizontale, on trouve que les mesures absolues ne sont pas non plus absolument correctes; elles conduisent en effet, pour la période de calme, de 2^h à 5^h, à des valeurs de H plus faibles au Parc de 0,00007 que celles du Val-Joyeux (colonne 3), alors que la concordance devrait être parfaite entre les deux stations pendant cette période. En établissant cette concordance (colonne 4), on constate que la composante horizontale observée au Parc est trop élevée pendant tout le reste de la journée, mais surtout de 14^h à 20^h; l'excès atteint 0,00011.

Composante verticale (à titre de renseignement). — Les nombres des colonnes 5 et 6, établis de la même façon que ceux des colonnes précédentes, montrent que la composante verticale subirait une anomalie dans le même sens que H. La force totale observée serait donc elle-même trop grande pendant la durée du service des tramways.

II.

Pour rechercher si les écarts constatés dans la marche de la variation diurne ne seraient pas dus à la station du Val-Joyeux, située dans l'anomalie magnétique du bassin de Paris, j'ai ensuite comparé entre elles les observations de 1900 et celles de 1901 au Parc Saint-Maur pendant la même période (avril à septembre). On ne peut pas, en toute rigueur, comparer la variation diurne d'une

année à celle d'une autre année, mais il faut remarquer que 1900 et 1901 correspondent au minimum de la période undécennale des taches solaires et que la variation diurne des éléments magnétiques est sensiblement de même ordre dans ces deux années.

TABLEAU II.

Parc Saint-Maur 1901 *moins* Parc Saint-Maur 1900.

	D.		H.		Z.	
Heures.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1	−0′,1	+0′,1	−3	+2	−3	+2
2	−0,3	−0,1	−4	+1	−4	+1
3	−0,3	−0,1	−5	0	−5	0
4	−0,2	0,0	−5	0	−6	−1
5	−0,1	+0,1	−5	0	−5	0
6	+0,1	+0,3	−3	+2	−2	+3
7	+0,1	+0,3	+1	+6	+1	+6
8	−0,1	+0,1	+1	+6	+2	+7
9	−0,2	0,0	+1	+6	+2	+7
10	−0,5	−0,3	0	+5	+2	+7
11	−0,7	−0,5	0	+5	+3	+8
12	−0,7	−0,5	−1	+4	+3	+8
13	−0,4	−0,2	0	+5	+3	+8
14	−0,1	+0,1	+1	+6	+2	+7
15	+0,2	+0,4	+2	+7	+1	+6
16	+0,3	+0,5	+3	+8	+1	+6
17	+0,4	+0,6	+3	+8	0	+5
18	+0,4	+0,6	+4	+9	+2	+7
19	+0,4	+0,6	+4	+9	+3	+8
20	+0,5	+0,7	+4	+9	+3	+8
21	+0,4	+0,6	+4	+9	+2	+7
22	+0,4	+0,6	+2	+7	+1	+6
23	+0,2	+0,4	−1	+4	−1	+4
24	+0,1	+0,3	−2	+3	−3	+2

Un simple coup d'œil montre que les écarts, dans le Tableau II, sont de même ordre et de même sens que les écarts des colonnes correspondantes du Tableau I. Les irrégularités observées semblent donc bien imputables aux observations du Parc Saint-Maur 1901.

III.

J'ai dit plus haut qu'en raison du voisinage de l'époque minimum des taches solaires, les variations de 1900 et

celles de 1901 sont sensiblement de même ordre. Comme conséquence, les variations de 1900 au Parc Saint-Maur, antérieures à l'établissement des tramways, doivent être à peu près identiques à celles du Val-Joyeux en 1901, pendant la période correspondante.

Cette nouvelle comparaison est donnée dans le Tableau III.

TABLEAU III.

Val-Joyeux 1901 *moins* Parc Saint-Maur 1900.

Heures.	D.	H.	Z.	Heures.	D.	H.	Z.
	′				′		
1.......	0,0	+2	0	13.......	—0,2	—3	+2
2.......	0,0	+2	0	14.......	—0,1	—3	+1
3.......	+0,1	+2	0	15.......	0,0	—2	0
4.......	+0,2	+2	0	16.......	0,0	—1	0
5.......	+0,2	+2	0	17.......	+0,1	+1	1
6.......	+0,2	0	0	18.......	0,0	+1	0
7.......	0,0	+1	0	19.......	—0,1	+1	0
8.......	—0,2	+1	+1	20.......	0,0	0	0
9.......	—0,2	+1	—1	21.......	0,0	+1	0
10.......	—0,1	0	0	22.......	0,0	0	1
11.......	—0,2	—1	+1	23.......	+0,1	0	0
12.......	—0,3	—3	+1	24.......	+0,2	+1	0

La différence entre le Val-Joyeux 1901 et le Parc Saint-Maur 1900, nulle pour la composante verticale, est faible pour les deux autres éléments, et peut être attribuée, au moins en partie, à la comparaison de deux années différentes; en tout cas, elle est localisée aux heures de variation rapide, et nulle, c'est-à-dire que les aimants suivent une marche identique dans les deux stations, depuis 15^h jusqu'à 23^h, précisément pendant la période diurne où les écarts ont leur plus grande valeur dans les Tableaux I et II.

Il résulte de ces comparaisons que, si les courbes magnétiques actuelles du Parc Saint-Maur ont pu être ramenées à une finesse relative par l'emploi d'amortisseurs, le champ terrestre y est néanmoins troublé depuis l'établissement du réseau de tramways électriques à trolley de l'Est parisien, et ce trouble se manifeste aussi bien sur la valeur absolue que sur la variation diurne des éléments magnétiques.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — NOUVELLES RECHERCHES SUR LA NEUTRALISATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

En poursuivant des recherches de chimie physiologique sur l'acidité des liquides de l'économie, tels que l'urine et le suc gastrique, j'ai été conduit à reprendre l'étude de la neutralisation des acides à fonction multiple, organiques et minéraux, et notamment celle de l'acide phosphorique, qui m'a déjà occupé à plusieurs reprises (¹). Je rappellerai que j'ai reconnu à cet acide trois fonctions distinctes : celle d'un acide monobasique, comparable aux acides minéraux les plus énergiques, fonction à laquelle s'ajoute une acidité équivalente à celle d'un acide plus faible, d'un ordre inférieur à celle de l'acide acétique, puis une troisième acidité, de l'ordre de celle des alcools. Ces trois acidités répondent à la formation des phosphates monobasiques, bibasiques, tribasiques. Elles se traduisent, tant par l'inégalité des dégagements de chaleur de neutralisation (²), qui caractérisent chacune d'elles,

		Cal
PO^4H^3 étendu + NaOH étendue :		+ 14,7
On ajoute un deuxième NaOH étendue :		+ 11,6
» troisième NaOH étendue :		+ 7,3

que par la diversité de teinte de divers colorants, tels que le méthylorange, accusateur de la monobasicité, la phénolphtaléine, accusatrice des deux premières basicités, et le bleu C_4P, accusateur spécial, mais un peu incertain, de la troisième basicité.

Je rappellerai encore les indications suivantes, caracté-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. IX, p. 33, 1876; 6ᵉ série, t. VI, p. 506, 1885; 7ᵉ série, t. XI, p. 355, 1887.

(²) *Thermochimie: Données et lois numériques*, t. II, p. 115; 1897.

ristiques des dosages par retour au moyen de la soude et dont j'ai pris soin de vérifier de nouveau l'exactitude.

	Méthylorange		Phtaléine.	Tournesol.
PO^4Na^2H diss. + HCl diss.	acide	neutralité approximative	$1^{éq}$ acide	0,6 à $0^{éq}$,7 ac
» + 2HCl diss.	»	$1^{éq}$ acide	$2^{éq}$	»
PO^4NaH^2 diss. + HCl diss.	»	$1^{éq}$ acide	$2^{éq}$	1,5 env.
» + 2HCl diss.	»	$2^{éq}$	$3^{éq}$	2,6 env.

Au lieu d'acide chlorhydrique, ajoutons de l'acide acétique, les titres sont les mêmes avec la phtaléine; mais ils sont incertains avec le méthylorange.

Mes nouvelles recherches ont porté surtout sur l'étude des doubles décompositions entre les chlorures de calcium, de baryum, de magnésium et l'azotate d'argent, opposés en proportions diverses, soit à l'acide phosphorique libre, soit aux phosphates monosodique, bisodique et trisodique, soit aux phosphates monoammonique, biammonique et triammonique; le tout dans le but de déterminer les variations de titre acide correspondantes.

Avant de présenter le Tableau de ces expériences, dont le nombre s'élève à plusieurs centaines, je crois devoir revenir sur l'étude de la *neutralisation directe de l'acide phosphorique par la chaux et par le baryte*. Les nouveaux résultats que j'ai obtenus confirment et développent mes anciens, en y ajoutant certains phénomènes qui paraissent de quelque intérêt pour les problèmes généraux de la neutralisation. Voici les faits :

1. Versons peu à peu, avec une burette graduée, une solution de chaux, renfermant par exemple $1^g,2$ à $1^g,4$ au litre ($CaO = 40^l$ à 50^l), dans une solution d'acide phosphorique ($PO^4H^3 = 8^l$); il ne se produit d'abord aucun précipité. Mais le méthylorange accuse la neutralisation lorsqu'on atteint $1^{éq}$ d'alcali pour 1^{mol} d'acide, précisément comme avec la soude et avec la baryte :

Soit $PO^4H^3 + NaOH$ pour la soude;

$2PO^4H^3 + BaO$ et $2PO^4H^3 + CaO$ pour la chaux et la baryte (bases bivalentes).

Si l'on continue à ajouter rapidement la solution de chaux, l'acide commence à se précipiter sous la forme de phosphate bibasique,

PO^4CaH; autrement dit $P^2O^5.2CaO.H^2O$;

la précipitation étant à peu près complète avec les 2^{éq} de chaux (1^{mol}) mise en présence de 1^{mol} PO^4H^3.

Cependant, la réaction ne s'arrête pas à ce terme; une nouvelle proportion de chaux s'attachant au précipité, au fur et à mesure que l'on ajoute la dissolution alcaline. Or, circonstance remarquable, l'*accroissement de la chaux dans le précipité n'est pas instantané, mais progressif.* Il se fait peu après et ne se complète que *très lentement*, même lorsque l'acide est mis de suite en présence d'un excès de chaux considérable, tel que $4CaO$ et même $10CaO$ (8^{éq} ou 20^{éq}). C'est ce que l'on constate, par exemple, en laissant reposer un instant la liqueur qui, dans les premiers moments, s'éclaircit assez vite, ou bien en la filtrant rapidement; les résultats obtenus par ces deux voies étant sensiblement les mêmes.

Si l'on attend plus longtemps, le précipité change de nature et cette matière, remise en suspension par l'agitation, à partir d'un certain moment, ne se dépose plus qu'avec une extrême lenteur, demeurant émulsionnée à la façon d'un corps colloïdal.

En opérant dès le début, on peut isoler une fraction déterminée du volume initial et y déterminer le titre alcalin; par l'emploi de l'acide chlorhydrique normal, par exemple, et d'un colorant. Le méthylorange a été employé de préférence.

Dès que tout l'acide phosphorique a été précipité, ce qui est réalisé par une proportion de chaux un peu supérieure à 2^{éq} (CaO pour PO^4H^3), la liqueur claire ne renferme plus que de la chaux et les indications des trois

colorants : méthylorange, phénolphtaléine et tournesol, pour la neutralisation de cette liqueur, répondent sensiblement à la même limite. Cette limite fait connaître la dose de chaux libre dans la dissolution et, par différence, la dose précipitée par l'acide phosphorique.

On arrive à ce résultat, je le répète, par décantation, lorsque la liqueur s'éclaircit au début.

Observons, pour bien définir le degré d'exactitude de ces déterminations, ce fait qu'en raison de la grande dilution des liqueurs, leur volume n'éprouve que des variations insensibles, par l'effet de la formation du précipité; du moins, si l'on se borne au degré de précision des expériences alcalimétriques. L'essai est donc suffisamment rigoureux.

Lorsque la liqueur ne s'éclaircit pas aussitôt, on doit opérer par filtration, ce qui soulève quelques objections : pour les lever, ou plutôt pour montrer combien la portée en est limitée, il est utile de dire que les filtres employés étaient formés avec le papier blanc spécial employé pour les analyses chimiques. Ce papier ne retient que des doses d'alcali insignifiantes, c'est-à-dire comprises au-dessous des limites d'erreur; on a pris soin de constater d'ailleurs qu'il en était ainsi en comparant les dosages accomplis sur liqueurs filtrées avec ceux des liqueurs isolées par décantation. En tout cas, les liqueurs doivent être préparées et conservées avec soin en vase clos, à l'abri du contact de l'air.

Les résultats obtenus au bout d'un même temps ont été, je le répète, les mêmes, soit par décantation soit par filtration; toutes les circonstances de concentration, de temps et de température étant supposées les mêmes.

Les conditions des expériences étant ainsi définies, exposons-en les résultats.

2. En versant ainsi peu à peu l'eau de la chaux dans l'acide phosphorique étendu, le méthylorange vire, comme

je viens de le dire, vers le terme $P^2O^5 : CaO$ (phosphate monobasique soluble).

Tandis qu'avec le tournesol le virage répond à peu près à $P^2O^5 : 2CaO$, c'est-à-dire au phosphate bibasique.

Avec la phénolphtaléine, cette première limite est moins nette : elle a paru voisine de $1,4 CaO$, c'est-à-dire de la tribasicité.

En opérant en sens inverse, c'est-à-dire en versant peu à peu l'acide phosphorique dans l'eau de chaux, le virage du méthylorange a eu lieu vers le terme $P^2O^5 : 2CaO$; c'est-à-dire lors de la formation du phosphate bibasique insoluble, laquelle soustrait 2 équivalents de base soluble à l'action alcalimétrique.

Avec le tournesol, même limite; le précipité formé au premier moment se redissolvant complètement.

3. Pour mieux observer la fixation progressive de la chaux sur le phosphate bibasique, précipité en premier lieu, c'est-à-dire

$$(PO^4CaH, \text{ ou } P^2O^5.2CaO.H^2O);$$

j'ai opéré d'un seul coup le mélange de la dissolution étendue ($PO^4H^3 = 8^l$) avec un volume d'eau de chaux renfermant $4CaO$ et $10CaO$ ($8^{\text{éq}}$ et $20^{\text{éq}}$ par litre), puis exécuté le dosage des liqueurs claires avec le méthylorange, et cela par retour au moyen de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par différence, j'ai reconnu ainsi les doses de chaux fixées sur PO^4H^3 (sous forme de précipité insoluble), que voici :

	Pour 4 CaO	Pour 10 CaO
	éq	éq
Aussitôt..................	1,34	1,77
Le 1er jour (janvier).......	1,82	1,93
Le 2e jour.................	1,89	»
Le 3e jour.................	1,93	1,96
Le 4e jour.................	1,97	»

Les derniers chiffres se confondent à peu près avec la formule d'un phosphate quadribasique.

Les dosages, exécutés simultanément avec la chaux et les trois colorants (méthylorange, tournesol, phtaléine) ont été trouvés sensiblement les mêmes; soit dans deux essais distincts du précédent et en opérant d'abord au commencement; puis après quelques jours :

	Premier essai immédiat.	Second essai après quelques jours.
	éq	éq
Méthylorange.........	1,77	1,95
Phénolphtaléine.......	1,80	2,02
Tournesol	1,77	1,96

Lorsqu'on agite, le précipité rentre en suspension, et la liqueur émulsionnée ne s'éclaircit plus guère, même après plusieurs semaines de repos.

Mais il suffit d'ajouter à cette liqueur quelques centièmes de son volume d'une dissolution saturée de chlorure de sodium, pour voir le précipité se coaguler et se séparer. D'après le titrage de la liqueur claire ainsi obtenue, le précipité renferme pour PO^4H^3 ... 1,99 CaO; ce qui répond encore au phosphate quadribasique.

On peut aussi éclaircir la liqueur en la maintenant à 60°, en vase clos, pendant 6 heures. Le lendemain, le dosage par méthylorange a indiqué, pour PO^4H^3, la proportion suivante de chaux précipitée ... 2,1 CaO;

Proportion qui surpasse à peine la quadribasicité.

Le léger excès 0,1 peut être attribué à la précipitation propre de l'eau de chaux, telle qu'elle est observable par l'action de la chaleur. En effet, le titre de la même eau de chaux, chauffée simultanément dans le même bain-marie, a baissé de $1^g,16$ à $1^g,12$ par litre.

D'après ces faits, qui concordent avec mes obervations de 1876, mais en les précisant davantage, le terme de $3^{éq}$ ne représente pas le terme de la saturation de l'acide phosphorique par la chaux;

Pas plus d'ailleurs que par la soude, laquelle continue à dégager un peu de chaleur, même au delà de la propor-

tion $PO^4H^3 + 3NaOH$: soit $+1^{Cal},6$ pour le quatrième NaOH, circonstance où tout est dissous; il ne se forme alors aucun précipité. J'ai fait une observation analogue avec la baryte : $+1^{Cal},2$ par un excès de BaO mis en présence, excès de base qui se trouvait d'ailleurs en partie précipité.

Je rappellerai qu'un composé calcique quadrivalent (Isoklas) a même été observé dans la nature (GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 364; 1886). Ce composé répondrait, d'après les analogies, à l'oxychlorure de calcium : $CaCl^2.3CaO$; et à l'azotate de chaux basique : $Az^2O^6Ca.CaO$.

4. La baryte donne lieu à des observations parallèles à celles obtenues avec la chaux. Lorsqu'on verse peu à peu l'eau de baryte dans l'acide phosphorique dissous, le virage du méthylorange répond au sel monobasique soluble, $P^2O^5.BaO.2H^2O$; précisément comme avec la soude et la chaux.

En opérant en sens inverse, les dosages étant faits par retour, on a observé une fixation progressive d'alcali sur le sel bibasique précipité d'abord, PO^4BaH.

Premier effet (méthylorange)....	$1^{éq},33$ BaO fixé en tout.
Puis après quelque temps........	$1^{éq},45$
Après 24 heures................	$1^{éq},725$

Dans d'autres essais exécutés avec les divers colorants, on a observé après 24 heures :

Méthylorange........................	1,76
Tournesol..........................	1,76
Phtaléine..........................	1,77

L'action a continué ensuite :

Après quelques jours, le précipité demeurant amorphe (méthylorange).......	1,91

Je n'ai pas réussi à dépasser ce terme. Mais il se rapproche fort du phosphate quadribasique.

En laissant séjourner pendant une semaine le mélange des liqueurs renfermant un excès de baryte, sans filtrer d'ailleurs, j'ai observé qu'il pouvait se produire à la longue une certaine rétrogradation; la dose de baryte fixée dans le précipité ayant diminué jusqu'à 1,63 (méthylorange) pour PO^4H^3.

Cette diminution résulte de la cristallisation du phosphate tribasique $P^2O^5.3BaO$.

Ces résultats concordent avec mes mesures thermochimiques antérieures. En effet, lorsqu'on précipite le phosphate tribasique, $P^2O^5.3BaO$, par double décomposition, il est d'abord amorphe; puis il cristallise, en donnant lieu à un nouveau dégagement de $+14^{Cal}$, d'après mes anciennes observations [1].

5. Lorsqu'on précipite par double décomposition les phosphates de chaux ou de baryte, j'ai observé que le sel précipité varie dans son degré de saturation, suivant la constitution du phosphate alcalin soluble initial, ses proportions relatives et diverses autres circonstances. On peut obtenir :

Soit un sel bivalent, tel que PO^4CaH ou PO^4BaH;

Soit un sel trivalent, tel que $P^2O^5.3CaO$ ou $P^2O^5.3BaO$;

Soit un sel de saturation intermédiaire, tel que ceux observés par Berzélius;

Soit un sel double, tel que $P^2O^5.2BaO.2NaOH$, et les composés analogues obtenus par le regretté Joly.

Enfin, si l'on opère avec un excès de potasse ou de soude, comme on a proposé de le faire dans les recherches relatives à la neutralité de l'urine, on peut obtenir soit des phosphates terreux quadribasiques, soit leur mélange avec les phosphates tribasiques, simples ou doubles.

En raison de ces faits, dont j'ai fait une étude approfondie, les changements dans le degré de neutralité des

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XI, p. 356; 1887.

liqueurs décantées ou filtrées sont très divers, suivant les circonstances, et ils ne répondent point, dans la plupart des cas, aux formules admises par hypothèse par les physiologistes. Je reviendrai sur cette question.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — RÉACTIONS DE DEUX BASES MISES SIMULTANÉMENT EN PRÉSENCE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Examinons les réactions de deux bases, mises simultanément en présence de l'acide phosphorique. Trois cas fondamentaux peuvent être distingués, suivant le rapport entre la somme des valences des bases qui tendent à s'unir avec une molécule d'acide : cette somme pouvant être égale à une valence R, soit PO^4RH^2;

A deux valences R^2, soit PO^4R^2H;

Ou bien à trois valences R^3, soit PO^4R^3.

J'envisagerai seulement le cas où l'une des deux bases, telles que la soude ou l'ammoniaque, envisagée isolément, forme des phosphates solubles, tandis que l'autre base, monovalente (oxyde d'argent), ou bivalente (chaux, baryte, magnésie, etc.), forme des phosphates insolubles. Le rapport PO^4RH^2 (phosphates monovalents, dits *phosphates acides*), correspondant seulement à des phosphates solubles, ne fait pas varier l'acidité ou l'alcalinité au regard des colorants, tels que le méthylorange, le tournesol, la phénolphtaléine; il ne rentre pas dès lors dans l'ordre des études dont je m'occupe en ce moment.

PHOSPHATES TRIBASIQUES.

Soit d'abord le rapport de la saturation normale des phosphates, c'est-à-dire PO^4R^3. J'ai envisagé les bases suivantes : soude et baryte, soude et chaux.

I. — *Chaux et soude.*

Faisons agir sur 1^{mol} d'acide phosphorique, PO^4H^3, $2^{éq}$ de soude, $2NaOH$, et $1^{éq}$ de chaux, c'est-à-dire $0^{mol},5$, $\frac{1}{2}CaO$, cette dernière base étant bivalente,

$PO^4H^3 + 2NaOH + \frac{1}{2}CaO$, ou, pour n'avoir que des nombres entiers, $2PO^4H^3 + 4NaOH + CaO$ (1).

Ce sont ces dernières valeurs qui ont été employées dans le cas présent.

1. Le mélange des trois liqueurs étant fait aussi rapidement que possible, il se produit un précipité. On filtre aussitôt et l'on détermine le titre, à l'aide de l'acide chlorhydrique, en présence du méthylorange et en présence de la phtaléine.

2. Une portion de la liqueur filtrée a été abandonnée à elle-même pendant 48 heures; il s'est produit un nouveau précipité, peu abondant d'ailleurs. On a filtré et titré de nouveau.

3. Un mélange pareil au système initial a été abandonné à lui-même, sans filtration au début, pendant 48 heures; puis on a filtré et titré la liqueur.

Dans tous les cas, les liqueurs sont alcalines aux deux colorants. Elles ont exigé, pour être neutralisées, les fractions d'équivalent de HCl que voici :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Méthylorange.......	$1^{éq},33$	$1^{éq},32$	$1^{éq},31$
Phtaléine...........	$0^{éq},59$	$0^{éq},59$	$0^{éq},59$

Rappelons que le méthylorange est neutre pour la com-

(1) Composition des liqueurs avec lesquelles on a opéré :

$PO^4H^3 = 8^l$
$NaOH = 20^l$
$CaO = 45^l,6$
$HCl = 20^l$

position PO^4RH^2, et la phtaléine pour la composition PO^4R^2H.

La liqueur 1 contenait donc $0^{éq},59$ de PO^4R^3 soluble, dose capable de saturer $0,59 \times 2 = 1^{éq},18$, vis-à-vis du méthylorange.

L'excès $1,33 - 1,18 = 1^{éq},15$ représente dès lors la proportion de PO^4R^2H soluble.

Nous avons ainsi $0,59 + 0,15 = 0^{mol},74$ PO^4H^3 demeuré en dissolution, sous forme de sels bi et tribasiques; absence de sels monobasiques;

Et par conséquent on a $1^{mol},26$ PO^4H^3 précipité tout d'abord, à un degré de saturation qui va être précisé.

D'autre part :

	$0,59 \times 3 = 1,77$ R	(phosphate trivalent)
	$0,15 \times 2 = 0,30$ R	(phosphate bivalent)
Total...	2,07 R	

Telle est la valence alcaline de la liqueur.

Or nous avons employé $4NaOH + CaO$, somme équivalente à 6R.

L'équivalence des bases contenues dans le précipité initial est dès lors

$$6 - 2,07 = 3,93 \text{ R}.$$

Ce nombre divisé par 1, 26 soit $\frac{3,93}{1,26} = 3,12$.

C'est le rapport équivalent des bases à l'acide phosphorique dans le précipité. Il est fort voisin du rapport normal PO^4R^3; sauf un léger excès, peut-être attribuable aux erreurs d'expérience.

Observons enfin que l'équivalence des bases dans le précipité, soit 3,93, est presque double de l'équivalence 2, qui répond à la molécule initiale de chaux, CaO, ayant concouru à la précipitation. *Le précipité renferme donc au moins* $2^{éq}$ *de soude* $2NaOH$, *pour* 1^{mol} *de chaux*, CaO.

Ce précipité étant sensiblement tribasique (3,12 au lieu

de 3), il en résulte qu'il répondrait sensiblement aux rapports $PO^4Ca^{\frac{3}{4}}Na^{\frac{3}{2}}$, si l'on admettait que toute la chaux s'y trouvât contenue. Cette hypothèse, d'ailleurs, n'est pas rigoureusement exacte, attendu que la liqueur filtrée a perdu $0^{éq},01$ d'alcali, contenu dans le second précipité.

Par suite d'un contact prolongé entre la liqueur et le précipité initial, la perte s'élève même à $0^{éq},02$ d'alcali; ce qui réduit la proportion de PO^4R^2H à $0^{éq},13$, et relève la proportion de PO^4H^3 précipité à $1^{mol},28$. La dose de phosphate soluble n'étant plus alors que 2,03 R, l'équivalence des bases dans le précipité devenait 3,97 R, dont le quotient par 1,28

$$\frac{3,97}{1,28} = 3,1.$$

Le titre alcalin des composants initiaux, estimé au méthylorange, était $6 - 2 = 4$; il est tombé à 1,33 : variation, 2,61.

Ce titre estimé à la phtaléine étant $6 - 4 = 2$; il tombe à 0,59 : variation, 1,41.

L'écart de ces deux nombres $(2,67 - 1,41)$ répondrait à $1,26\,PO^4H^3$ précipité.

L'équation de la réaction, au bout de quelque temps, serait dès lors la suivante :

$$2PO^4H^3 + CaO + 4NaOH$$
$$= 1,28\,PO^4R^{3,05} \text{ insoluble} + 0,13\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,59\,PO^4R^3 \text{ soluble}.$$

En admettant que toute la chaux soit contenue dans le précipité, on aurait sensiblement, après 48 heures,

$$1,28\,PO^4Ca^{\frac{3}{4}}Na^{\frac{3}{2}} \text{ précipité} + 0,13\,PO^4Na^2H + 0,59\,PO^4Na^3.$$

Au début, il y aurait un peu moins de chaux dans le

précipité, 0,02 PO^4H^3 étant combiné à une portion de cet alcali demeuré en dissolution.

En définitive, *la proportion de* PO^4H^3 *éliminé par précipitation est presque double de celle que l'on aurait pu prévoir, d'après la dose de chaux mise en œuvre,* soit : $1^{mol},28$ au lieu de $0^{mol},67$.

II. — *Baryte et soude.*

Remplaçons la chaux par la baryte, pour les proportions équivalentes. Soit [1]

$$PO^4H^3 + \tfrac{1}{2}BaO + 2NaOH,$$

ou

$$2PO^4H^3 + BaO + 4NaOH.$$

En opérant exactement de même, nous avons

	N° 1. Liqueur filtrée immédiatement.	N° 2. Liqueur conservée 48 heures.	N° 3. Mélange initial filtré après 48 heures seulement.
Méthylorange....	$1^{éq},36$	$1^{éq},36$	$1^{éq},06$
Phtaléine........	$0^{éq},69$	$0^{éq},68$	$0^{éq},45$

Ainsi la liqueur 1 contenait $0^{éq},69$ de PO^4R^3 soluble, dose capable de saturer $1^{éq},38$ d'acide vis-à-vis du méthylorange.

L'excès 1,38 — 1,38 étant nul, il n'y a pas à ce moment de PO^4R^2H soluble. Nous avons dès lors

$0^{mol},69$ de PO^4H^3 demeuré en dissolution,

et par conséquent

$1^{mol},31$ de PO^4H^3 précipité d'abord.

D'autre part,

$0,69 \times 3 = 2,07R$ (phosphate trivalent)

(1) $BaO = 12^l$.

représente la valence alcaline initiale de la liqueur filtrée, valence qui est la même que celle de la chaux dans l'essai précédent; mais cette identité paraît accidentelle. En effet, l'équivalence des bases contenues dans le précipité était dès lors 3,93; or le quotient $\frac{3,93}{1,38} = 2,81$ est inférieur au rapport normal 3, ce qui montre que le précipité est formé dans le cas présent par un mélange de phosphates tri et bibasiques.

En outre, l'équivalence 3,93 étant presque double de l'équivalence 2, qui répond à la molécule initiale de baryte, BaO, il en résulte, comme plus haut, que ce précipité renferme au moins la moitié équivalente de ces bases sous forme de soude, dans l'hypothèse où il contiendrait toute la baryte; ou davantage, à proportion de la baryte demeurée dans la dissolution.

Une fois le précipité immédiat séparé, ces proportions ne varient guère dans la liqueur; les titres respectifs estimés au méthylorange et à la phtaléine demeurant sensiblement les mêmes.

Mais il en est autrement *si l'on maintient le précipité en contact avec son eau mère* (n° 3). Au bout de 48 heures, le titre estimé à la phtaléine a diminué d'un tiers; estimé au méthylorange, de près d'un quart.

Voici ce que signifient ces diminutions.

La liqueur 3 ne renferme plus que $0^{éq},45$ de PO^4R^3 soluble, dose capable de saturer $0^{éq},90$ d'acide vis-à-vis du méthylorange.

L'excès $1,06 - 0,90 = 0^{éq},16$ représente PO^4R^2H soluble. Dès lors

$$0^{mol},45 + 0,16 = 0,61 \text{ de } PO^4H^3$$

est resté en dissolution, et par conséquent $1^{mol},39 PO^4H^3$ a été précipitée, dose supérieure à celle que la chaux avait précipitée plus haut.

D'autre part,

$$0,45 \times 3 = 1,35$$
$$0,16 \times 2 = 0,32$$
$$\text{Total.........} \quad 1,67\,R$$

telle est la valence alcaline finale de l'eau mère.

Or nous avons employé $4NaO + BaO$, somme équivalente à $6R$.

L'équivalence des bases contenues dans le précipité final est dès lors

$$6 - 1,67 = 4,33.$$

D'ailleurs,

$$\frac{4,33}{1,39} = 3,15.$$

Ce chiffre exprime le rapport des bases à l'acide phosphorique dans le précipité.

Ici, comme dans le cas de la chaux, il y a un excès, excès même plus marqué par comparaison avec le rapport normal PO^4R^3.

En outre, l'équivalence des bases dans le précipité final, soit 4,33, est plus que double de l'équivalence 2, qui répondrait à la molécule initiale de baryte précipitante; c'est-à-dire que *la dose relative de soude entraînée dans le précipité est supérieure à la dose équivalente de baryte* que ce précipité doit contenir; même dans l'hypothèse où il ne resterait pas de baryte soluble dans l'eau mère.

Le titre alcalin des composants initiaux, estimé au méthylorange, était

$$6 - 2 = 4;$$

il est tombé aussitôt à

1,36 (variation 2,64)

et après 48 heures à

1,06 (variation 2,94).

Estimé à la phtaléine

$$6 - 4 = 2;$$

il est tombé aussitôt à

$$0,69 \quad \text{(variation } 1,31\text{)}$$

et après 48 heures à

$$0,45 \quad \text{(variation } 1,55\text{)}.$$

Or

$$2,94 - 1,55 = 1,39\,PO^4H^2 \text{ précipité.}$$

L'équation de la réaction serait dès lors la suivante, au début :

$$2PO^4H^3 + BaO + 4NaOH$$
$$= 1,31\,PO^4R^{2,81} \text{ insoluble} + 0,69\,PO^4R^3 \text{ sol.} + 0,25\,ROH \text{ sol.};$$

et après 48 heures

$$1,39\,PO^4R^{3,15} \text{ insoluble} + 0,16\,PO^4R^2H \text{ sol.} + 0,61\,PO^4R^3 \text{ sol.}$$

En admettant que toute la baryte soit contenue dans le précipité, les $R^{3,15}$ de ce précipité représenteraient sensiblement $Ba^{0,72\times2}Na^{1,71}$.

En définitive, *la proportion de* PO^4H^3 *éliminé par précipitation est plus que double de celle que l'on aurait pu prévoir, d'après la dose de baryte mise en œuvre :* soit $1^{mol},39$ au lieu de $0^{mol},67$.

Phosphates bibasiques.

Étudions maintenant le rapport entre l'acide phosphorique et les bases, qui correspond aux phosphates bibasiques.

Chaux et soude.

$$PO^4H^3 + \tfrac{1}{2}CaO + NaOH$$

ou

$$2PO^4H^3 + CaO + 2NaOH.$$

On opère exactement de même que plus haut.

	N° 1. Liqueur filtrée immédiatement.	N° 2. Cette liqueur après 48h léger précipité.	N° 3. Mélange initial filtré après 48h.
Méthylorange, réaction alcaline.....	$0^{éq},48$ HCl	$0^{éq},40$ HCl	$0^{éq},39$ HCl
Phtaléine, réaction acide............	$0^{éq},25$ NaOH	$0^{éq},25$ NaOH	$0^{éq},29$ NaOH

La liqueur filtrée, dans tous les cas, est acide à un colorant et alcaline à l'autre.

Elle contient dans la liqueur 1

$$0,48\,PO^4R^2H \text{ sol.} + 0,25\,PO^4RH^2 + 1,27\,PO^4H^3 \text{ précipité sous la forme } R^3 \text{ et } R^2H.$$

Le phosphate basique soluble diminue d'abord : ce qui porte à 1,35 PO^4H^2 précipité.

Mais, par l'effet d'un contact prolongé entre le précipité et la liqueur, ces rapports sont devenus, après quarante-huit heures,

$$0,39\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,29\,PO^4RH^2 \text{ sol.} + 1,32\,PO^4H^3 \text{ précipité.}$$

Au début, l'équivalence des bases solubles était

$$\begin{aligned} 0,48 \times 2 &= 0,96 \\ 0,22 \quad &= 0,25 \\ \hline &\ \ 1,21 \end{aligned}$$

leur valence initiale étant égale à 4.

Il en résulte que leur valence dans le précipité est 2,79, dont le quotient par 1,27 égale 2,20.

Après quarante-huit heures, l'équivalence des bases solubles étant

$$0,78 + 0,29 = 1,07,$$

leur valence dans le précipité est devenue 2,93, dont le quotient par 1,32 égale 2,22.

La quantité de phosphate précipité s'est un peu accrue;

le rapport des bases étant notablement supérieur à la bibasicité.

Le titre des composés initiaux, estimé au méthylorange, était

$$4 - 2 = 2;$$

il est tombé aussitôt à

$$0,48 \quad (\text{variation } 1,52);$$

après quarante-huit heures, à

$$0,39 \quad (\text{variation } 1,61).$$

Estimé à la phtaléine

$$4 - 4 = 0,$$

il a changé de signe, soit

$$-0,25 \quad \text{et} \quad -0,29 \quad (\text{variation } 0,25 \text{ et } 0,29).$$

D'où résulte

$$PO^4H^3 = 1^{\text{mol}},32.$$

finalement.

La proportion de PO^4H^3 *précipité est double à peu près de celle qui répondrait à la chaux supposée changée en phosphate tribasique :* soit $0,67 PO^4H^3$ pour CaO. Elle est supérieure de $0^{\text{mol}},90$ à la chaux employée à former un phosphate, suivant le rapport équivalent 2,22. Il y a donc de la soude dans le précipité.

Baryte et soude.

$$PO^4H^4 + \tfrac{1}{2}BaO + NaOH$$

ou

$$2PO^4H^3 + BaO + 2NaOH.$$

Mêmes opérations :

	N° 1. Liqueur filtrée immédiatement.	N° 2. Liqueur après 48 heures.	N° 3. Mélange filtré après 48 heures.
Méthylorange alcalin.	$0^{\text{éq}},52$ HCl	0,52	0,51
Phtaléine acide......	$0^{\text{éq}},05$ NaOH	0,08	0,05

Ici, il n'y a guère de différence entre les trois liqueurs. On a obtenu

$0,52 PO^4R^2H$ sol. $+ 0,05 PO^4RH^2$
$+ 1,43 PO^4H^3$ précipité sous forme R^3 et R^2H.

L'équivalence des bases solubles étant

$$\begin{array}{r} 0,52 \times 2 = 1,04 \\ 0,05 \\ \hline 1,09 \end{array}$$

La valence initiale étant 4,

La valence des bases dans le précipité est 2,91, dont le rapport par 1,43 est 2,03.

Le précipité est donc sensiblement bibasique.

Le titre alcalin des composés initiaux, estimé au méthylorange, était 2; il est tombé à

0,52 (variation 1,48).

Ce titre estimé à la phtaléine était nul; il a changé de signe

(variation 0,05);

d'où

$$PO^4H^3 = 1,43.$$

La proportion de PO^4H^3 *précipité, soit* 1,43, *est double de celle qui répondrait à la baryte supposée changée en phosphate tribasique*, soit $0,67 PO^4H^3$ par BaO.

Elle est supérieure de 0,43 à celle qui répondait à toute la baryte changée en phosphate bibasique; c'est-à-dire qu'*une partie de la soude a été précipitée simultanément*.

Tous ces résultats concordent avec les précédents.

Le fait de la séparation sous forme insoluble d'une fraction de soude aussi considérable dans toutes ces réactions, opérées avec deux bases simultanément, mérite une attention particulière au point de vue des méthodes générales employées dans l'analyse pour séparer les alcalis proprement dits des terres alcalines.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — FORMATION DES PHOSPHATES INSOLUBLES PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION : PHOSPHATE DE SOUDE BIBASIQUE ET AZOTATE D'ARGENT ;

Par M. BERTHELOT.

Le changement de neutralité des dissolutions salines, par l'effet des doubles décompositions avec formation de sels insolubles, est surtout frappant lorsqu'on opère avec les phosphates : spécialement avec le phosphate de soude bibasique à réaction alcaline, dont le mélange aux sels neutres, terreux et métalliques, donne naissance à des liqueurs acides. Cette variation de neutralité a été constatée depuis trois quarts de siècle environ, et ses conséquences physiologiques ont été particulièrement signalées par Liebig ; elles sont fort importantes en urologie. Mais les réactions susceptibles de produire une semblable variation offrent une complexité qui n'avait pas été soupçonnée tout d'abord et dont l'étude présente un grand intérêt pour la théorie des équilibres chimiques. Il importe à cet égard de préciser rigoureusement et par expérience certains cas individuels bien définis, au lieu de demeurer dans la généralité vague des équations algébriques.

J'ai déjà mis en évidence l'influence des degrés de saturation multiples que peut affecter l'acide phosphorique dans les phosphates insolubles, dont la composition varie depuis la bibasicité jusqu'à la quadribasicité.

L'influence des sels doubles n'est pas moins importante, comme le prouvent les changements successifs des phosphates barytiques et analogues, depuis l'état de phosphates à une seule base, amorphes ou cristallisés, jusqu'à celui des phosphates à deux bases, barytosodiques, étudiés par Joly, et qui représentent dans certaines conditions le

degré ultime de la transformation, conformément au principe du travail maximum ([1]).

Je me propose de montrer aujourd'hui qu'il existe des complications du même ordre, quoique d'un caractère un peu différent, dans la double décomposition, réputée typique jusqu'à présent, entre le phosphate bisodique et l'azotate d'argent.

Observons d'abord que le phosphate monosodique ne donne point naissance à un précipité; tandis que le phosphate trisodique précipite régulièrement du phosphate triargentique : il n'y a donc pas lieu de les examiner.

J'ai opéré avec trois systèmes, dans lesquels les proportions relatives étaient les suivantes :

Pour 1^{mol} de phosphate bibasique

$$(PO^4Na^2H = 8^l);$$

1^{mol}, 2^{mol} et 3^{mol} d'azotate d'argent ($AzO^3Ag = 4^l$).

1. $PO^4Na^2H + AzO^3Ag$.

La précipitation a été faite à froid et le mélange aussi rapide que possible.

La liqueur filtrée est *acide* à la phénolphtaléine. Elle exige $\frac{1}{3}$NaOH (un tiers d'équivalent) pour être neutralisée, opération qui ne donne lieu à aucun précipité permanent.

La même liqueur filtrée est *alcaline* au méthylorange et au tournesol. Elle exige $\frac{1}{3}$HCl, ou plus exactement 0,34HCl, pour être neutralisée en présence du méthylorange; nouvelle opération qui ne donne pas lieu davantage à aucun précipité.

Avec le tournesol, le virage est incertain.

Rappelons que le phosphate bisodique est neutre à la phtaléine et basique (par un seul équivalent). La liqueur filtrée a donc gagné $\frac{2}{3}$ d'équivalent acide, estimé au méthyl-

([1]) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. XI, p. 355 et 356; 1887.

orange; tandis qu'elle a perdu au contraire $\frac{2}{3}$ d'équivalent alcalin, estimé à la phtaléine.

Ces résultats s'accordent sensiblement avec l'équation

$$3AzO^2Ag + 3PO^4Na^2H$$
$$= 3AzO^5Na + PO^4Ag^3 + PO^4Na^2H + PO^4NaH^2;$$

équation d'après laquelle, en opérant avec 1^{mol} dudit phosphate, la liqueur filtrée doit exiger un tiers d'équivalent alcalin (soude) pour être neutralisée vis-à-vis de la phtaléine : le point neutre répondrait alors à

$$PO^4Na^2H.$$

La liqueur exigerait au contraire, d'après la même équation, un tiers d'équivalent acide (HCl) pour être neutralisée vis-à-vis du méthylorange : le point neutre répondant cette fois à PO^4NaH^2.

La précipitation totale de l'argent, telle qu'elle a été observée, est également conforme à ces relations.

Cependant, malgré ces contrôles apparents, l'équation n'est qu'approximative. En effet, en poussant plus loin les vérifications, j'ai constaté que le précipité n'est pas constitué par du phosphate d'argent tribasique pur; mais il renferme en outre une petite quantité de phosphate de soude monobasique excédante, entraîné ou combiné avec le phosphate triargentique.

I. En effet ce précipité ayant été recueilli, lavé et bien égoutté à froid, a présenté la composition suivante :

Ag.	76,12
P	7,68
Na	0,25
Excès ($O + H^2O$)	15,95

Aucune trace d'acide azotique n'existait dans le précipité, d'après un essai spécial.

II. Dans l'opération précédente, les lavages ont été prolongés seulement jusqu'à un terme où le phosphate

commençait à s'émulsionner et à passer à travers le filtre. L'absence d'azotate dans le précipité prouve d'ailleurs qu'ils avaient été suffisants, dans les conditions de nos essais.

Cependant on a cru devoir répéter l'expérience, en prolongeant les lavages et recueillant dans un vase à précipité le liquide émulsionné, contenant un peu de phosphate argentique.

On l'a laissé reposer pendant vingt-quatre heures : ce qui a permis de séparer par décantation le sel émulsionné et de le recueillir sur un second filtre.

Les poids respectifs du précipité lavé, retenu sur le premier filtre, et de la matière émulsionnée, récoltée sur le second filtre, ont été trouvés, dans deux essais :

1	$0^g,6155$	et	0,0468
2	$0^g,6302$	et	0,0376

On a analysé séparément le précipité du premier filtre (*a*), soit 0,6155 et 0,6302 ;

Et le précipité (*b*) du second filtre (émulsion), soit 0,0468 et 0,0376. Ces analyses ont donné :

	(*a*).	(*b*).
Ag	76,07	76,6
P	7,69	7,5
Na	0,18	

Absence complète d'acide azotique dans les deux précipités (*a*) et (*b*).

On voit que le précipité (*a*) a fourni les mêmes résultats sensiblement que dans la première opération. Quant au précipité (*b*), son poids, beaucoup plus faible que celui du précipité (*a*), permet d'affirmer seulement que sa composition n'en diffère pas au delà des limites d'erreur.

Or, circonstance remarquable, ces résultats analytiques ne répondent pas exactement à un phosphate triargen-

tique, PO^4Ag^3, lequel exigerait

Ag	77,33
P	7,39
O	15,28

sans aucune trace de sodium.

En comparant ces nombres, on voit que le phosphore est en excès atomique sensible par rapport à l'argent, et cependant on a constaté que l'argent mis en réaction avait été complètement précipité : d'où résulte cette conséquence nécessaire que le précipité contient une certaine dose d'acide phosphorique excédant sur la composition d'un phosphate triargentique, conséquence confirmée par la présence d'une certaine dose de sodium.

D'après les doses observées du phosphore, de l'argent et du sodium, les rapports atomiques répondant aux analyses sont les suivants :

$$PO^4Ag^{2,85}Na^{0,05}H^{0,10},$$

soit

Ag	76,16
P	7,68
Na	0,28
O + H	15,88

c'est-à-dire, en tenant compte de la précipitation totale de l'argent, les rapports empiriques

$$19PO^4Ag^3 + PO^4NaH^2;$$

ou plutôt, d'après ce fait que la limite de saturation a été définie par la phtaléine, c'est-à-dire par la bibasicité de l'acide phosphorique,

$$18PO^4Ag^3 + PO^4Ag^2H + PO^4NaAgH.$$

Remarquons d'ailleurs que la dose de phosphate de soude, observée dans le précipité, surpasse de beaucoup celle qui aurait pu répondre à quelque trace d'eau mère retenue

dans ce précipité, même lors de la séparation rapide du produit analysé d'abord ; et, *a fortiori*, dans le cas du produit qui a subi des lavages beaucoup plus prolongés.

D'ailleurs, si la soude avait été simplement fournie par une eau mère retenue, elle aurait dû renfermer une dose sensible d'azotate de soude, composé dont une recherche soignée n'a révélé aucune trace.

L'existence de semblables sels accessoires, dans la plupart des précipités, est bien connue des chimistes : c'est l'une des difficultés que l'on rencontre au cours des analyses très exactes. On l'attribuait autrefois à ce que l'on appelait les *affinités capillaires*. Mais elle paraît résulter en réalité de la formation de certains sels doubles et composés secondaires, dissociables par l'action de l'eau et qui servent de pivots aux équilibres, particulièrement aux phénomènes désignés autrefois sous le nom de *catalytiques*. Leur rôle n'est pas douteux ; mais la proportion en est assez faible, d'ailleurs, pour ne guère être sensible aux essais alcalimétriques.

Ces sels doubles, déjà dissociés partiellement par l'eau froide, le sont plus facilement encore sous l'influence de la chaleur. C'est ce que j'ai vérifié par l'analyse suivante, exécutée sur un précipité obtenu dans une liqueur chaude, maintenu ensuite pendant deux heures au bain-marie en présence de son eau mère, lavé enfin à l'eau chaude. Dans ce cas, il n'y a pas émulsion, et l'on a trouvé :

Ag	77,21
P	7,59
Na	0,08
O + H	15,12

Pas d'azotate.

Ces nombres sont beaucoup plus voisins de ceux du phosphate triargentique pur. Cependant il y a encore un léger excès de phosphore et une dose sensible de sodium.

Le sel double n'était donc pas complètement dissocié, même dans ces conditions.

2. $PO^4Na^2H + 2AzO^3Ag$.

Précipitation à froid.

La liqueur filtrée est acide à la phtaléine et au méthylorange. Estimé par la soude et avec le méthylorange, le titre acide répond à $\frac{1}{3}NaOH$;

Avec la phtaléine, il répond à $\frac{2}{3}NaOH$.

Si l'on envisageait uniquement ces deux déterminations, il en résulterait que la liqueur se comporterait comme contenant $\frac{1}{3}$ de molécule PO^4H^3 d'acide phosphorique libre (ou un mélange équivalent de cet acide avec l'acide azotique, se faisant équilibre vis-à-vis de l'alcali); ce qui répondrait à l'équation suivante :

$$2AzO^3Ag + PO^4Na^2H = 2AzO^3Na + \frac{2}{3}PO^4Ag^3 + \frac{1}{3}PO^4H^3,$$

c'est-à-dire

$$6AzO^3Ag + 3PO^4Na^2H = 6AzO^3Na + 2PO^4Ag^3 + PO^4H^3;$$

la perte d'acidité éprouvée par le phosphate de soude étant de deux unités équivalentes sur trois, vis-à-vis du méthylorange, et de deux unités sur six, vis-à-vis de la phtaléine.

Cette perte d'acidité est réelle; mais l'interprétation donnée par la formule ci-dessus n'est pas exacte, attendu que le phosphate d'argent exprimé par la formule ne se retrouve pas entièrement dans le précipité.

En réalité, l'argent est partagé entre le précipité et la liqueur, une portion existant dans cette dernière à l'état de phosphate acide d'argent. En effet, lorsqu'on verse dans la liqueur de la soude jusqu'à la limite indiquée par le virage de la phtaléine, cet alcali donne lieu à un nouveau précipité de phosphate, qui contient le reste de l'argent.

On peut ainsi doser l'argent resté dissous. Mais, pour

plus de rigueur, j'ai préféré précipiter cet argent sous forme de chlorure, que l'on a pesé ; ce que l'on réalise par l'addition d'une dose connue d'acide chlorhydrique. On a titré ensuite par les colorants la liqueur filtrée, de façon à y déterminer l'acide phosphorique. En opérant ainsi à partir du système initial $PO^6Na^2H + 2AzO^3Ag$, et en ajoutant après la première filtration $1^{éq}$ de HCl, on a trouvé : Ag resté dissous, $0^{éq},37$.

Puis la liqueur filtrée une seconde fois, titrée par la soude, a donné

Titre acide :	Estimé au méthylorange......	$1^{éq},12$
»	Estimé à la phtaléine.........	$1^{éq},57$

La différence de ces deux chiffres indique $0^{mol},45\,PO^4H^3$ dans cette dernière liqueur.

Ce résultat a été contrôlé en dosant à l'état de pyrophosphate magnésien l'acide phosphorique resté dans la liqueur finale. On a trouvé ainsi un poids correspondant à

$$0^{mol},46\,PO^4H^3.$$

D'après ces données, l'équation de la réaction rectifiée sera

$$2AzO^3Ag + PO^4Na^2H = 2AzO^3Na + 0,543\,PO^4Ag^2 \text{ précipité} + 0,37\,PO^4AgH^2 + 0,087\,PO^4H^3.$$

Après précipitation par un équivalent d'acide chlorhydrique (HCl), le titre acide aurait dû être

		Différence.
Au méthylorange...	$0,46 + 0,63 = 1,09$	$0,46\,POH^3$,
A la phtaléine......	$0,92 + 0,63 = 1,55$	

ce qui concorde suffisamment, étant données les limites d'erreur du dosage par les colorants dans des systèmes complexes.

L'acide azotique a été supposé ici entièrement neutralisé. Il serait plus exact d'admettre une équation dérivée de la précédente, et représentant l'équilibre entre l'acide azotique et l'acide phosphorique, regardés tous deux

comme monovalents, mais opposés dans la liqueur aux deux bases présentes, la soude et l'oxyde d'argent.

Cependant le phénomène est en réalité plus compliqué que ne l'indiquent les données déduites des virages de colorants. Pour en prendre une idée exacte, il est nécessaire de faire l'analyse des précipités obtenus dans les deux périodes successives de l'opération, c'est-à-dire après le simple mélange de dissolutions et après l'addition de la soude dans la liqueur filtrée.

	Premier précipité.	Second précipité.
Ag	76,51	75,55
P	7,56	7,60
Na	0,19	0,40
O + H	15,74	16,45

On voit que, dans ce cas comme dans le précédent, les précipitations étant opérées à froid, le précipité retient de la soude, et que le phosphore est en excès par rapport à l'argent.

Les rapports atomiques calculés d'après les chiffres des analyses sont les suivants :

Premier précipité.	Second précipité.
$PO^4Ag^{2,91}Na^{0,03}H^{0,06}$	$PO^4Ag^{2,79}Na^{0,07}H^{0,14}$.

	Calculé.	Calculé.
Ag	76,63	75,63
P	7,57	7,79
Na	0,17	0,40
	15,63	16,58

c'est-à-dire

$$PO^4Ag^3 + \tfrac{1}{37}PO^4NaH^2; \qquad PO^4Ag^3 + \tfrac{1}{14}PO^4NaH^2$$

ou plutôt pour le premier précipité :

$$36\,PO^4Ag^3 + PO^4Ag^2H + PO^4AgNaH,$$

pour le second précipité :

$$13\,PO^4Ag^2 + PO^4Ag^2H + PO^4NaAgH.$$

Il restait, par conséquent, à l'état dissous :

$$0,397\,PO^4H^3;$$

ce qui concorde avec les dosages précédents, indiquant 0,39.

De là résulte l'équation rectifiée

$$3\,AzO^3Ag + PO^4Na^3H$$
$$= 2\,AzO^3Na + 0,779\,AzO^3Ag$$
$$+ 0,221\,AzO^3H + 0,603\,PO^4Ag^3 \text{ précipité} + 0,397\,PO^4AgH^2,$$

ou plus exactement une équation dérivée de celle-là et représentant l'équilibre entre les deux acides opposés aux deux bases dans la liqueur.

Si l'on ajoute dans cette même liqueur 2 équivalents d'acide chlorhydrique (2HCl), cela précipite, d'après l'équation : 1,18 Ag, en laissant 0,82 HCl libre. Le titre acide résultant

Mesuré au méthylorange, représente....	$2^{éq},22$	$0,40\,PO^4H^3$.
Mesuré à la phtaléine, représente.......	$2^{éq},62$	

Entre les trois cas examinés dans le présent Mémoire, le cas actuel est le seul où nous soyons obligés d'admettre l'existence d'une certaine dose d'acide azotique libre, même en dehors de l'existence, peu contestable d'ailleurs en toute circonstance, d'un certain partage des bases entre les deux acides.

Mais il convient d'approfondir davantage et d'examiner la composition réelle des deux précipités formés, tant au moment du mélange primitif que lors de l'addition de la soude, jusqu'à virage de la phtaléine, à la première liqueur filtrée.

On a trouvé :

	Premier précipité.	Second précipité.
Ag...........	77,10	77,05
P............	7,46	7,46
Na...........	0,04	0,03
	15,40	15,46

Il n'y a pas trace d'azotate dans aucun des deux.

Après la seconde précipitation, la liqueur ne contenait plus trace d'acide phosphorique.

Les deux chiffres observés sont très voisins du phosphate triargentique pur, lequel exige :

Ag	77,33
P	7,39
Na	0,00
	15,28

Cependant il y a encore ici une trace de sel double argentosodique dans les précipités. Mais la dose en est si faible et l'écart avec le phosphate triargentique si minime, qu'il ne paraît pas utile d'en faire l'objet d'un calcul particulier. Je me borne ici à dire que les poids réunis des deux précipités ont été déterminés dans une expérience : ils s'élevaient à $2^{g},084$; le calcul indiquait $2^{g},065$. Il y avait donc réellement un léger excès, attribuable à la précipitation des phosphates sodique et argentique bibasiques.

En résumé, en opérant à froid, la *précipitation totale de l'argent sous forme de phosphate*, dans la réaction du phosphate bisodique sur l'azotate d'argent, a eu lieu seulement lorsque les deux sels ont réagi à molécules égales, les deux tiers de l'acide phosphorique demeurant dissous sous forme de sels mono et bibasique.

La *précipitation totale de l'acide phosphorique sous la forme de phosphate argentique* dans la réaction des mêmes sels a eu lieu seulement lorsque l'on a employé 3^{mol} d'azotate d'argent pour 1^{mol} de phosphate bisodique, avec addition finale de soude, en dose équivalente à la neutralisation appréciée par la phtaléine.

Dans tous les cas, le mélange initial donne lieu à des phénomènes d'équilibre entre les deux acides : d'où résulte, sauf dans le premier cas, la formation d'une certaine dose de phosphate argentique soluble.

Enfin les précipités formés en présence d'un excès de

phosphate contiennent, à côté du phosphate triargentique prédominant, une certaine dose de phosphates biargentique et argenticosodique, c'est-à-dire de *sels doubles, caractéristiques de l'état final du système,* comme il arrive dans la grande majorité des phénomènes d'équilibre chimique.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — ACIDE PHOSPHORIQUE ET CHLORURES ALCALINO-TERREUX;

PAR M. BERTHELOT.

Je vais présenter les résultats de mes expériences sur les réactions exercées entre l'acide phosphorique et les phosphates alcalins, mis en présence des chlorures alcalinoterreux.

J'ai étudié spécialement les chlorures de baryum et de calcium à ce point de vue; j'ai également fait diverses expériences sur le chlorure de magnésium, ainsi que sur les phosphates d'ammoniaque. Mais l'emploi des colorants pour assurer la neutralisation, soit avec les sels magnésiens, soit avec les sels ammoniacaux, me paraissant moins sûr qu'avec les sels de soude, de baryum et de calcium, je parlerai seulement de ces derniers (1).

PREMIER GROUPE.

Acide phosphorique et chlorures alcalinoterreux. — Chlorure de baryum.

A. $PO^4H^3 + n BaCl^2$.

L'acide phosphorique libre ne précipite pas à froid le chlorure de baryum, même employé en excès jusqu'à la

(1) Toutes mes expériences ont été exécutées à la température ordinaire et avec des liqueurs répondant aux concentrations que voici :

$PO^4H^3 = 8^l$; $NaOH = 20^l$; $HCl = 20^l$; $BaCl^2$ et congénères $= 4^l$; $PO^4NaH^2 = 2^l$; $PO^4Na^2H = 4^l$.

dose de 10^{mol} $10BaCl^2$. Il ne précipite pas davantage le chlorure de calcium, même à la dose de 7^{mol} $7CaCl^2$, ni le chlorure de magnésium ($1 MgCl^2$).

Les différentes liqueurs obtenues par le mélange de l'acide phosphorique et de ces chlorures possèdent une réaction acide, due à l'acide phosphorique [1] : dès lors on peut chercher la limite du virage au moyen d'une solution titrée de soude, versée goutte à goutte et rapidement dans les mélanges.

En employant le méthylorange, la limite répond en fait à $1^{éq}$ de soude pour les liqueurs formées à l'avance par le mélange de l'acide phosphorique PO^4H^3 et les dissolutions des chlorures de baryum ou de calcium, ou de magnésium, sans qu'il se produise jusqu'à cette limite aucun précipité.

Mais si l'on ajoute une dose de soude plus considérable, le précipité apparaît et divers phénomènes caractéristiques se manifestent. Leur étude permet d'examiner de plus près les équilibres développés par l'addition de plusieurs équivalents successifs de soude : $PO^4H^3 + BaCl^2 + nNaOH$.

I. $PO^4H^3 + BaCl^2 + NaOH$.

Versons goutte à goutte la solution de soude, renfermant $1^{éq}$ NaOH (20^l), dans le mélange $PO^4H^3 + BaCl^2$, fait à l'avance. Il s'y produit d'abord un précipité, qui se redissout entièrement par une agitation convenable.

Un précipité permanent n'apparaît que si l'on dépasse notablement la limite précédente NaOH, sans que cependant le virage du colorant ait lieu avec la phtaléine.

Le précipité augmente d'abord, à mesure que l'on ajoute la soude au delà de ce terme, et il subsiste même en agitant suffisamment pour rétablir l'homogénéité apparente

---

(1) Les solutions de $BaCl^2$, $CaCl^2$, $MgCl^2$ sont neutres au méthylorange et à la phtaléine.

du système. Un virage momentané se produit pendant ces nouvelles additions, comme si le système avait atteint le degré de neutralité ; mais la liqueur ne tarde pas à se décolorer, en redevenant acide ; sans doute parce que le précipité fixe peu à peu l'alcali demeuré d'abord libre, en constituant un phosphate de plus en plus basique. Une décoloration proprement dite, attestant une neutralisation un peu plus stable, se maintient seulement lorsque le rapport entre l'acide phosphorique et la base précipitée atteint le terme de 2,25 à 2,32 NaOH. Cependant cet virage même n'est pas encore permanent : il ne dure quelque temps que lorsqu'on arrive vers 2,5 à 2,6 NaOH. Même à ce point, la liqueur se décolore encore progressivement, quoiqu'avec une lenteur toujours plus grande. Il faut atteindre 3 NaOH pour que la décoloration alcaline persiste du jour au lendemain.

La limite de la saturation change donc peu à peu, lorsqu'on ajoute la soude dans la liqueur qui renferme un mélange d'acide phosphorique et de chlorure de baryum ; précisément comme il arrive par la baryte libre et pure mise en quantités croissantes en présence de l'acide phosphorique. Pour le cas actuel, cette limite tend vers la formule PO^4R^3, dans laquelle R^3 répond à un sel double barytosodique.

Au bout de ce temps, et dans ces conditions, le titre alcalin de la liqueur, filtrée de façon à la séparer du précipité, puis estimée au méthylorange (par addition d'un équivalent d'acide chlorhydrique HCl), est insignifiant : soit $0^{éq},02$.

Observons ici que le titre acide de la somme des composants primitifs, *envisagés isolément,* c'est-à-dire indépendamment de tout mélange

$$PO^4H^3 + BaCl^2 + NaOH$$

était nul au méthylorange ($1 - 1 = 0$); il était égal à $1^{éq}$ ($2 - 1 = 1$) avec la phtaléine. Or ce titre aurait dû devenir

nul à la phtaléine par l'addition d'un second équivalent de soude, soit $2\,NaOH$ en tout, si la précipitation n'avait pas modifié la neutralité du système. En fait, il a fallu $2,32\,NaOH$ pour atteindre ce résultat, même temporairement.

Le précipité renfermait d'ailleurs la totalité de l'acide phosphorique PO^4H^3 initial, comme il va être établi. Il contient donc cet acide uni à une dose d'alcali supérieure à $2^{éq}$, soit $PO^4R^{2,32}H^{0,68}$.

Ajoutons enfin que cette dose est supérieure au titre alcalin de la baryte, susceptible d'être fournie par la décomposition du chlorure de baryum, $Ba = R^2$; R représentant ici une valence ou équivalent, c'est-à-dire un atome monobasique, un demi-atome bibasique, etc.

Le précipité contient dès lors de la soude, en dose égale ou supérieure à $0^{éq},32$; je dis supérieure, parce que la précipitation totale de la baryte n'est pas établie.

En définitive, la formation du précipité, dans ces conditions, répond à un certain équilibre entre les deux alcalis, mis en présence des deux acides chlorhydrique et phosphorique ; l'acide chlorhydrique devant être d'ailleurs envisagé comme complètement neutralisé.

Les expériences précédentes ont été faites en ajoutant la soude peu à peu, sans filtrer les liqueurs ; c'est-à-dire en maintenant le précipité en présence d'un excès de soude pendant ces additions progressives. Examinons maintenant ce qui arrive lorsqu'on opère autrement, — non plus avec un seul équivalent de soude ajouté d'un seul coup au début, lequel ne donne lieu à aucun précipité permanent, — mais avec $2^{éq}$ de soude, ajoutés cette fois d'un seul coup.

II. $PO^4H^3 + BaCl^2 + 2\,NaOH$.

Ces proportions pourraient répondre à un phosphate bisodique. En effet, le titre alcalin des composants séparés, avant tout mélange, répond avec le méthylorange à $2 - 1 = 1$; avec la phtaléine à $2 - 2 = 0$.

L'acide phosphorique étant d'abord mélangé au chlorure de baryum, on ajoute d'un coup les $2^{éq}$ de soude, on agite et l'on filtre aussitôt. La liqueur filtrée est alcaline au méthylorange et exige $0^{éq},26$ d'acide chlorhydrique, HCl, pour être neutralisée à l'égard de ce colorant.

Cette même liqueur est acide à la phtaléine et elle exige $0^{éq},16$ de NaOH pour être neutralisée à l'égard de ce colorant. Cette liqueur renferme d'ailleurs une dose notable de BaO dissoute.

Au lieu de filtrer aussitôt après le mélange, laissons la liqueur en contact avec le précipité pendant 24 heures et filtrons ensuite; dans ces conditions, on a trouvé :

La liqueur est faiblement alcaline au méthylorange; elle exige pour être neutralisée à l'égard de ce colorant..............................	$0^{éq},05$ HCl
La même liqueur est faiblement acide à la phtaléine; elle exige..............................	0,05 Na OH.

La liqueur renferme d'ailleurs de la baryte dissoute.

Il résulte de ces nombres que la liqueur, après 24 heures, ne contient presque plus d'acide phosphorique libre ou combiné, cet acide se trouvant précipité, à un dixième près.

Entrons dans le détail. Après mélange immédiat, il restait $0^{mol},42$ de PO^4H^3, à l'état de sel soluble, soit

$$0,26\,PO^4R^2H + 0,16\,PO^4RH^2 :$$

les trois cinquièmes environ, c'est-à-dire $0,58\,PO^4H^3$, ont été compris dans le premier précipité resté sur le filtre.

La dose d'alcali dans l'état soluble ainsi unie à PO^4H^3 était

$$(0,26 \times 2 = 0,52) + 0,16 = 0^{éq},68,$$

introduite dans le mélange sur 2 NaOH.

Ainsi $1^{éq},32$ de l'alcali libre primitif ont été entraînés

dans le précipité. Le rapport $\frac{1,32}{58} = 2,28$ R répond dès lors à la composition du précipité, soit $PO^4R^{2,28}H^{0,72}$.

Mais cet état du système est transitoire. Au bout de 24 heures de contact entre le précipité et son eau mère, il ne reste plus que $0^{éq},10$ PO^4H^3 en dissolution, soit $0,05$ $PO^4R^2H + 0,05$ PO^4RH^2; tandis que le précipité renferme maintenant $0^{mol},90$ PO^4H^3 combiné.

La dose d'alcali soluble contenu dans les phosphates dissous était à ce moment $0^{éq},15$, sur 2NaOH mis en œuvre; par conséquent $1^{éq},85$ de l'alcali libre à l'origine ont été entraînés dans le précipité. Le rapport $\frac{185}{90} = 2,05$ R répond dès lors à la composition finale du précipité $PO^4R^{2,05}H^{0,95}$.

Il y a là l'apparence de quelque rétrogradation, attribuable à la cristallisation d'un phosphate insoluble. Cependant, en réalité, ce précipité n'est pas demeuré avec sa composition première : il s'est accru de $0,32 PO^4H^3$ combiné; dont 0,21 sous la forme de PO^4R^2H et 0,11 sous la forme de PO^4RH^2. Le tout correspond à $0^{éq},53$NaOH, dont une partie a concouru à former du chlorure de sodium, aux dépens du chlorure de baryum initial.

Le rapport $\frac{53}{32} = 1,66$, dans ces matériaux additionnels, étant inférieur au rapport 2,28, qui caractérisait le précipité initial, cela explique le rapport final 2,05; sans qu'il y ait eu diminution réelle dans la dose d'alcali unie tout d'abord au poids d'acide primitivement précipité. Le phosphate bibasique insoluble est sans doute constitué en majeure partie par du phosphate barytique, PO^4BaH.

III. $PO^4H^3 + BaCl^2 + 3NaOH$.

Opérons maintenant avec le système

$$PO^4H^3 + BaCl^2 + 3NaOH,$$

système qui pourrait répondre à un phosphate tribasique.

Le titre alcalin des composants *séparés*, estimé au méthylorange, est $3 - 1 = 2$;

Estimé à la phtaléine, $3 - 2 = 1$.

L'acide phosphorique étant d'abord mélangé au chlorure de baryum, on ajoute d'un seul coup les $3^{éq}$ de soude, on agite et l'on filtre aussitôt. La liqueur filtrée est alcaline aux deux colorants

		Perte de titre.	PO^4H^3 soluble.
Avec le méthylorange, en titrant par l'acide chlorhydrique HCl, on trouve	$0^{éq},66$	1,32	0,34
Avec la phtaléine..................	$0^{éq},34$	0,66	

D'autre part, on a conservé le mélange sans filtrer d'abord, et au bout de 24 heures de contact entre le précipité et l'eau mère, on a filtré. La liqueur est alcaline aux deux colorants.

		Perte de titre.	PO^4H^3 soluble.
Avec le méthylorange, par HCl, on trouve	$0^{éq},66$	1,34	0,38
Avec la phtaléine....................	$0^{éq},28$	0,72	

D'après la réaction immédiate, la liqueur renferme $0^{mol},34 PO^4R^3$: soit 1,02 R sur 3 R alcalins contenus dans le système initial. Par conséquent le précipité renferme 1,98 R devenus insolubles pour $0,66 PO^4H^3$ précipité. Le rapport $\frac{1,96}{0,66} = 3,0$ R.

Le précipité est donc constitué par un phosphate tribasique. Par une conséquence nécessaire, le phosphate soluble est également tribasique. Le phosphate insoluble contenant d'ailleurs toute la baryte initiale, ou sensiblement, c'est le phosphate tribarytique normal $PO^4Ba^{\frac{3}{2}}$; tandis que la liqueur renferme surtout du phosphate trisodique, PO^4Na^3. L'équation de la réaction à ce moment est donc sensiblement la suivante :

$$PO^4H^3 + BaCl^2 + 3NaOH$$
$$= \tfrac{2}{3}PO^4Ba^{\frac{3}{2}} + \tfrac{1}{3}PO^4Na^3 + 2NaCl + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

Mais, circonstance remarquable, cette équation, en quelque sorte normale, ne répond pas à un système définitif ; elle ne représente pas le maximum de la stabilité.

Après 24 heures de contact, en effet, le méthylorange accuse toujours presque la même dose d'alcalinité soluble : $0^{éq},66$ au lieu de $0^{éq},68$; tandis que la phtaléine n'en révèle plus que $0^{éq},28$ au lieu de $0^{éq},34$; c'est-à-dire $\frac{1}{6}$ de moins. Dès lors la liqueur contient

$$0,28\,PO^4R^3 + 0,10\,PO^4R^2H,$$

soit $1,04$ R sur 3 contenus dans le système initial. Le précipité renferme $1,96$ R devenus insolubles pour $0,62\,PO^4H^3$ précipités. Le rapport $\frac{1,96}{0,62} = 3,16$R, soit $PO^4R^{3,16}$, ce qui surpasse le phosphate tribasique ; tandis que la liqueur renferme un phosphate intermédiaire entre le phosphate tribasique et le phosphate bibasique. Ainsi ce précipité aurait enlevé un excès de base à la liqueur, sans aller cependant jusqu'à lui donner une réaction acide. La rétrogradation apparente, signalée par le système qui renferme $2NaOH$, paraît donc devenir certaine avec $3NaOH$; autant du moins que la précision limitée de ce genre d'essais nous autorise à l'admettre.

IV. $PO^4H^3 + 2BaCl^2 + 2NaOH$.

Poursuivons cette étude, en faisant varier la dose relative du chlorure de baryum : le système ci-dessus renfermant 2^{mol} de chlorure de baryum, c'est-à-dire plus de baryte que la proportion nécessaire pour former avec cette base un phosphate tribasique, tout en contenant au plus une dose d'alcali libre répondant à un phosphate bibasique.

Le titre alcalin des composants *séparés*, estimé au méthylorange, est $2 - 1 = 1$; le titre estimé à la phtaléine est $2 - 2 = 0$.

On mélange d'abord l'acide phosphorique et le chlorure de baryum ; puis on ajoute la soude d'un seul coup en agitant, ce qui produit un précipité ; on filtre aussitôt.

Avec le méthylorange : réaction alcaline répondan à $0^{éq},07$ HCl environ.

Avec la phtaléine : réaction acide répondant à $0^{éq},07$ NaOH environ.

Ces valeurs accuseraient 0,14 PO^4H^3 combiné dans la liqueur. Mais ce titre baisse en quelques minutes, lorsqu'on ne filtre pas tout d'abord, l'acide phosphorique se fixant de plus en plus sur le précipité.

D'autre part, après 48 heures de contact de la liqueur et du précipité, sans séparation initiale, la liqueur filtrée a fourni :

Au méthylorange, réaction alcaline... $0^{éq},02$ HCl.
A la phtaléine, réaction acide........ $0^{éq},03$ NaOH.

Ces valeurs n'accusent plus que $0^{mol},05$ PO^4H^3 environ combiné dans la liqueur.

Cependant, la liqueur précédente retenait en dissolution, après filtration et d'après pesée ultérieure de la baryte, sous forme de sulfate.

$$BaO = 1^{mol},03 \quad \text{ou} \quad 2^{éq},06;$$

donc il y avait $1^{éq},94$ ou $0^{mol},87$ de cette base dans le précipité.

Après 48 heures, la liqueur retenait $1^{mol},01$ de baryte ou $2^{éq},02$; donc on avait $1^{éq},98$ ou $0^{mol},99$ de BaO précipitée.

La moitié de la baryte sensiblement est donc précipitée, sous la forme de phosphate PO^4BaH principalement; l'autre moitié demeurant dans la liqueur sous la forme de $BaCl^2$.

Ce qui donnerait, pour équation représentative principale,

$$PO^4H^3 + 2BaCl^2 + 2NaOH$$
$$= PO^4BaH \text{ précipit.} + BaCl^2 + 2NaCl + 2H^2O.$$

Cependant cette équation n'est pas rigoureuse, surtout dans les premiers moments. En effet, il restait alors

$0^{mol},14 PO^4H^6$ combinée dans la dissolution : soit

$$0^{mol},07 PO^4R^2H + 0^{mol},07 PO^4RH^2;$$

et le précipité contenait

$$0,79 PO^4R^2H + 0^{mol},07 PO^4R^3.$$

R répond ici à des sels doubles où le baryum domine. La somme des équivalences dans le précipité serait $0,79 \times 2 + 0,07 \times 3 = 1,79$; mais elle répond à un état tout à fait transitoire.

Le dosage du baryum, exécuté dans la liqueur, au bout d'un temps un peu plus long, a donné $1^{éq},94$ pour le précipité; tandis que PO^4H^3 soluble (dosé sous forme de pyrophosphate magnésien) était $0^{mol},05$. Ces valeurs répondent à la somme 1,99, au lieu de 2,0 calculé.

Après 48 heures, la précipitation de PO^4H^3 étant devenue presque complète, le précipité renferme, d'après les valeurs ci-dessus :

$$0,92 PO^4R^2H + 0,03 PO^4R^3,$$

soit

$$0,92 \times 2 + 0,03 \times 3 = 1,93,$$

et la liqueur

$$0,02 PO^4R^2H + 0,03 PO^4RH^2,$$

soit

$$0,02 \times 2 + 0,03 \times 1 = 0,07.$$

D'après les dosages de Ba et de PO^4H^3 dans la liqueur, on aurait dû avoir : 1,98 et 0,02. Mais ces dosages, en raison du temps écoulé, répondent à une transformation encore plus avancée que les précédentes.

Il est difficile de faire concorder plus étroitement ces résultats, tant en raison des limites d'erreur des expériences faites avec les colorants, que de leur absence de simultanéité. Elles suffisent pourtant pour établir le caractère progressif des changements de composition et l'intervention des sels doubles.

V. Soit enfin un système renfermant à la fois un excès

de baryum et un excès de soude :

$$PO^4H^3 + 3BaCl^2 + 6NaOH.$$

Titre alcalin des composants séparés : méthylorange $6 - 1 = 5$; phtaléine $6 - 2 = 4$.

On mélange. Titrage immédiat de la liqueur filtrée :

Méthylorange, exige...	$2^{éq},75$ HCl	donc	$3^{éq},35$ précipités.
Phtaléine, exige.......	$2^{éq},61$ HCl	donc	$3^{éq},39$ précipités.

La liqueur filtrée continue à déposer un précipité.

Le dosage de la baryte demeurée soluble dans les premiers moments, effectué sous forme de SO^4Ba, a fourni $2^{éq},88$. D'autre part, on a trouvé : PO^4H^3 resté en solution : traces.

Autre titrage opéré après 24 heures de contact entre la liqueur et le précipité sans filtration initiale. Cette filtration, effectuée au bout de ce temps, a fourni pour le titre de la liqueur filtrée qui est alcaline :

Au méthylorange, elle exige..............	$2^{éq},27$ HCl	donc	$3^{éq},73$ précipités.
A la phtaléine, elle exige..............	$2^{éq},19$ HCl	donc	$3^{éq},81$ précipités.

Le dosage de la baryte demeurée en solution, précipitée ensuite à l'état de SO^4Ba, a fourni pour cet alcali : $1^{mol},07$ ou $2^{éq},14$; $3^{éq},86$ ayant été précipités (au lieu de 3,81) : ce qui concorde suffisamment avec le résultat observé au moyen de la phtaléine.

Après 3 jours : dosage de BaO par pesée de SO^4Ba.............................. { $1^{mol},02$ ou $2^{éq},04$ / $3^{éq},96$ précipités.
PO^4H^3 resté en solution (pesé à l'état de pyrophosphate) : $0^{mol},015$.

On voit que la baryte précipitée dépasse tout d'abord $3^{éq}$, et s'accroît graduellement jusque vers $4^{éq}$, soit $P^2O^5 . 2BaO$; conformément à mes expériences directes de neutralisation. Les conséquences tirées de ces dernières expériences subsistent donc, au moins pour le cas d'un excès notable

d'alcali, et même en présence d'une dose considérable de chlorure alcalino-terreux.

Acide phosphorique et chlorure de calcium.

Passons à l'étude des réactions entre l'acide phosphorique et le chlorure de calcium. Je serai plus bref à cet égard.

B. — $PO^4H^3 + n\,CaCl^2$.

I. $PO^4H^3 + CaCl^2$.

Pour $n = 1$, le méthylorange indique le virage par addition de $1^{éq}$ NaOH.

Avec la phtaléine et la soude, il y a commencement de précipitation un peu au delà de NaOH. Ce précipité augmente avec la dose de soude rapidement ajoutée, la décoloration cessant de se manifester vers $2^{éq},6$ de NaOH; c'est-à-dire que le sel précipité renferme à ce moment au moins $0^{éq},6$ de soude, jointe à une dose de chaux qui ne saurait dépasser 1^{mol} CaO :

La formule du précipité serait $PO^4R^{2,6}H^{0,4}$.

Cette composition répond à un certain équilibre entre les deux acides et les deux bases, équilibre plus avancé tout d'abord pour la chaux que pour la baryte.

II. $PO^4H^3 + 2\,CaCl^2$.

Même limite monobasique, soit avec NaOH avec le méthylorange.

Avec la phtaléine, la précipitation débute un peu au delà de NaOH, et la limite de la décoloration répond sensiblement à $3^{éq}$ PO^4R^3.

Acide phosphorique et chlorure de magnésium.

II. $PO^4H^3 + MgCl^2$.

Versons dans ce mélange une solution titrée de soude, goutte à goutte. Avec le méthylorange, la limite est NaOH, monobasique.

Avec la phtaléine, le précipité n'apparaît que lorsqu'on a ajouté $1^{éq},9$ à $2^{éq}$ NaOH, et il augmente à mesure.

La limite apparaît d'abord voisine de $2^{éq},3$; mais elle est incertaine, parce que dans ce cas l'insolubilité presque complète de la magnésie libre ne permet plus d'en apprécier la dose. Les colorants sont alors peu exacts.

L'étude des équilibres entre l'acide phosphorique et les bases alcalines et alcalinoterreuses doit être complétée en examinant en sens inverse les réactions des phosphates monobasiques et bibasiques de soude sur les chlorures de baryum et de calcium.

SECOND GROUPE.

A. — *Phosphate monosodique et chlorures alcalinoterreux* [1].

La marche de ces expériences étant la même que précédemment, j'exposerai très brièvement les résultats.

I. $PO^4NaH^2 + n\frac{BaCl^2}{2}$; retour par mNaOH jusqu'à virage, c'est-à-dire avec précipitation partielle.

D'ailleurs, le mélange, sans addition de soude, ne précipite pas.

Titre des composants séparés

Méthylorange : $-m$; Phtaléine : $1-m$.

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$	
Méthylorange + NaOH...	éq 0,05	éq 0,05 à 0,06	éq 0,07 env.	éq 0,07 env.	éq 0,07 env.	éq 0,0
Phtaléine....	1,27	1,12 à 1,3	»	1,35 à 2,20	1,45 à 2,0	2,0

La limite de virage est un peu incertaine avec la phtaléine, à cause de la précipitation. Par exemple, en présence de $2BaCl^2$, la décoloration a lieu vers 1,35 NaOH; mais elle est transitoire et elle ne devient définitive que vers 2,0 NaOH, c'est-à-dire au terme correspondant à PO^4R^3. Il est probable que l'on a affaire ici aux sels doubles de Joly.

(1) Ces expériences ne doivent pas être confondues avec celles où l'on opère avec l'acide phosphorique mis en présence de deux bases, sans acide chlorhydrique.

Remarquons que la décoloration se produisait déjà momentanément vers $PO^4H^{2,35}H^{0,65}$; ce point est situé un peu au delà du terme qui répondrait à la formation du phosphate barytique :

$$PO^4BaH.$$

Avec le méthylorange, le virage n'est bien sensible que par une addition assez sensible de soude, c'est-à-dire vers

$$PO^4R^{1,05}H^{2,95} \text{ à } PO^4R^{1,15}H^{2,85};$$

ce terme reculant à mesure que l'excès du chlorure $BaCl^2$ est plus considérable.

Enfin, la limite PO^4R^3 serait dépassée, si nous continuions à ajouter de la soude; le précipité fixant peu à peu jusqu'à $4^{éq}$ basiques.

II. $PO^4NaH^2 + nCaCl^2$. — Le mélange sans addition de soude ne précipite pas. Retour par mNaOH jusqu'à virage, c'est-à-dire avec précipitation partielle.

	$n=1$.	2.	3.	4.	6.	8.
…lorange						
…aOH…	0,05	0,05 env.	0,07 env.	0,07 env.	0,07	0,07 env.
…ine.…	1,27	1,32 à 1,5	définitive 2,0	1,5 à 2,0	1,7 à 2,0	2,00

Avec la phtaléine, la décoloration débute un peu plus tard que pour $BaCl^2$; elle est également progressive et transitoire jusqu'à la limite 2,0R, qui répond au phosphate tribasique PO^4R^3.

III. $PO^4NaH^2 + \frac{MgCl^2}{2}$. — Le précipité apparaît par simple mélange, faible tout d'abord, mais croissant avec le temps.

	NaOH.		2NaOH.	
	Filtration immédiate.	Filtration après 24^h de contact.	Filtration immédiate.	Filtration après 24^h de contact.
…ge, alcalin + HCl.	$1^{éq},0$	0,85	1,25	1,25
acide + NaOH.…	$0^{éq},16$	0,22	0,46	0,45

D'après ces chiffres, le méthylorange accuserait au début, avec 1 NaOH, un sel double soluble PO^4R^2H; la phtaléine accusant, d'autre part,

$$0,84\,PO^4R^2H + 0,16\,PO^4RH^2;$$

mais cette différence parait devoir être attribuée à la différence d'action sur le colorant qui existe entre la magnésie et la soude; car l'écart $1,00 + 0,16$ entre les deux réactions surpasse $1^{mol}\,PO^4H^3$ mise en réaction.

Après 24 heures, le précipité étant devenu plus notable, il n'y a plus que 0,85 de PO^4R^2H soluble, accusé par le méthylorange;

Ou bien, d'après la phtaléine,

$$0,63\,PO^4R^2H + 0,22\,PO^4RH^2.$$

L'écart entre les deux réactions, soit

$$0,85 + 0,22 = 0,91,$$

accuserait sensiblement l'existence de $1^{mol}\,PO^4H^3$ dans la liqueur; ce qui n'est pas compatible avec la formation d'un précipité notable. L'emploi des deux colorants n'est donc pas applicable quantitativement en présence des sels magnésiens. Il n'est utile que comme renseignement relatif.

B. — *Phosphate bisodique et chlorures alcalinoterreux.*

I. $PO^4Na^2H + n\dfrac{BaCl^2}{2}$. — Il y a précipitation.

Première série. — Filtration immédiate.

	$n = \frac{1}{2}$.	1.	$1\frac{1}{2}$.	2.	3.
Méthylorange, alcalin + HCl	$0^{éq},77$	0,35 à 0,50	0,20 à 0,28	0,05 à 0,03	0
Phtaléine, acide + NaOH	$0^{éq},02$	0,035	0,03	0,03	0,05

Seconde série. — Filtration immédiate; puis filtration

après 48 heures de contact :

	1.		3.		4.	
	Immédiat.	48h.	Immédiat.	48h.	Immédiat.	48h.
ange.....	0,50	0,50	0,05	neutre	0,05	neutre
e.........	0,06	0,01	0,02	neutre	0,02	neutre

La première colonne ($n = \frac{1}{2}$) indique 0,80 PO^4H^3 combinés dans la liqueur au début ; soit

$$0{,}77\, PO^4R^2H + 0{,}03\, PO^4RH^2;$$

Et 0,20 PO^4H^3 combinés dans le précipité. Or

$$0{,}77 \times 2 = 1{,}54 + 0{,}03 = 1{,}57.$$

D'où il résulte 0,43 R dans le précipité. D'ailleurs

$$\frac{0{,}43}{0{,}20} = 2{,}11\, R.$$

C'est donc un phosphate bibasique presque pur, tel que PO^4BaH.

La colonne ($n=1$) a donné des chiffres variables suivant la durée de l'expérience. Le chiffre initial observé, 0,35, répond : dans la liqueur à 0,35 PO^4R^2H + 0,035 PO^4RH^2, soit 0,385 PO^4H^3 ; et par conséquent 0,615 PO^4H^3 dans le précipité.

Or

$$0{,}35 \times 2 = 0{,}70 + 0{,}035 = 0{,}735\, R.$$

D'où il résulte 1,265 R dans le précipité.

$$\frac{1{,}265}{0{,}615} = 2{,}06\, R.$$

C'est encore un phosphate bibasique, PO^4BaH, presque pur. La valeur finale 0,50, observée surtout dans la seconde série, indique dans la liqueur filtrée un peu plus de moitié de PO^4H^3 initial, soit

$$0{,}50\, PO^4R^2H + (0{,}035 \text{ à } 0{,}06, \text{ soit moyenne } 0{,}05)\, PO^4RH$$

et

$$0,45\,PO^4H^3$$

combinés dans le précipité.

Or

$$0,50 \times 2 = 1,00 + 0,05 = 1,05;$$

d'où il suit

$$0,95\,R \text{ dans le précipité}, \quad \frac{0,95}{0,45} = 2,1\,R$$

toujours fort voisin du phosphate bibasique

$$PO^4BaH.$$

Après 48 heures, il reste à peu près exactement la moitié de l'acide en solution et la moitié précipitée, sans doute sous la forme PO^4BaH.

Pour $n = 3$ et 4, la précipitation n'est pas tout à fait complète au début, époque où il reste

$$0,05\,PO^4R^2H + 0,02\,PO^4RH$$

dans la liqueur; mais elle se complète avec le temps, en faisant disparaître exactement l'alcalinité de PO^4Na^2H. Il ne reste alors que des chlorures dans la liqueur, le précipité répondant à PO^4R^2H : sans doute PO^4BaH.

Ces divers résultats se rapportent à des systèmes où l'on n'a introduit aucun excès d'alcali.

Si l'on ajoutait de la soude, le précipité absorberait plus ou moins vite un excès d'alcali, qui dépendrait de la proportion de soude, et qui constituerait des sels barytiques, ou barytosodiques, de constitution variable depuis $P^2O^5\,2R^2O.H^2O$ jusqu'à $P^2O^5.4R^2O$, ainsi que je l'ai établi précédemment.

II. $PO^4Na^2H + n\dfrac{CaCl^3}{2}$. — Précipitation.

Première série. — Filtration immédiate.

	$n = \frac{1}{2}$.	1.	$1\frac{1}{2}$.	2.
Méthylorange, alcalin $+ \frac{1}{2}SO^4H^2$.	$0^{éq},75$	0,42	0,125	0,02
Phtaléine, acide + NaOH........	$0^{éq},125$	0,33	0,28	0,35

Seconde série. — Filtration immédiate et après
heures.

	1.	
	Immédiatement.	48 heures.
Méthylorange, alcalin + $\frac{1}{2}$HCl.	0,40	0,41
Phtaléine, acide + NaOH......	0,24	0,15

La première colonne ($n = \frac{1}{2}$) indique 0,875 PO^4H^3
luble, combiné dans la liqueur au début

$$0,75\,PO^4R^2H + 0,125\,PO^4RH^2;$$

0,125 PO^4H^3 dans le précipité. Or

$$0,75 \times 2 = 1,50 + 0,125 = 1,625.$$

D'où il résulte 0,275 R dans le précipité

$$\frac{275}{125} = 2,2\,R.$$

C'est un phosphate intermédiaire $PO^4R^{2,2}H^{0,8}$.

La colonne ($n = 1$) a donné au début 0,65 PO^4H^3 dans
liqueur, soit

$$0,42\,PO^4R^2H + 0,23\,PO^4RH^2,$$

0,35 PO^4H^3 dans le précipité. Or

$$0,42 \times 2 = 0,84 + 0,23 = 1,07.$$

D'où il résulte 0,93 R dans le précipité

$$\frac{93}{35} = 2,6\,R.$$

Ce phosphate est plus rapproché de la tribasicité
$O^4R^{2,6}H^{0,4}$. Mais, circonstance remarquable, au bout
48 heures, la dose du phosphate bibasique soluble étant
stée la même, le phosphate monobasique a diminué d'un
ers environ. On avait alors dans la liqueur 0,56 PO^4H^3
ombiné, soit

$$0,41\,PO^4R^2H + 0,15\,PO^4RH^2,$$

et $0{,}44\,PO^4H^3$ dans le précipité. Or

$$0{,}41 \times 2 = 0{,}82 + 0{,}15 = 0{,}97;$$

d'où il résulte $1{,}03\,R$ dans le précipité, dose accrue comme on pouvait le déduire à première vue. D'ailleurs, $\frac{1{,}03}{0{,}44} = 2{,}4\,R$. Il semble donc y avoir eu une légère rétrogradation, comme dans l'un des cas précédents.

En résumé, d'après la première et la seconde série, la dose du phosphate bibasique soluble contenue dans la liqueur diminue et elle finit par devenir nulle, à mesure que la proportion du chlorure de calcium augmente. D'autre part, le phosphate monobasique soluble s'accroît sensiblement, dans les premiers moments de la réaction.

Par exemple, pour $1\frac{1}{2}CaCl^2$, la liqueur renferme $0{,}405\,PO^4H^3$ combiné, soit

$$0{,}125\,PO^4R^2H + 0{,}28\,PO^4RH^2,$$

le précipité contenant $0{,}595\,PO^4H^3$ combiné. Or

$$0{,}125 \times 2 = 0{,}25 + 0{,}28 = 0{,}53;$$

d'où résulte $1{,}47\,R$ dans le précipité, $\frac{1{,}47}{0{,}595} = 2{,}5\,R$.

Pour $2\,CaCl^2$, la liqueur renferme $0{,}37\,PO^4H^3$ combiné, soit

$$0{,}02\,PO^4R^2H + 0{,}35\,PO^4RH^2,$$

le précipité contenant $0{,}63\,PO^4H^3$ combiné. Or

$$0{,}02 \times 2 = 0{,}04 + 0{,}35 = 0{,}39;$$

d'où résulte $1{,}61\,R$ dans le précipité, $\frac{1{,}61}{63} = 2{,}6\,R$.

C'est toujours le même rapport approximatif

$$PO^4R^{2,6}H^{0,4}.$$

Ces résultats deviennent plus accusés au delà de $2\,CaCl^2$;

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — PHOSPHATES D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE BARYUM;

PAR M. BERTHELOT.

Le titrage des phosphates d'ammoniaque au moyen de colorants ne présente pas une grande exactitude, d'abord à cause de l'état de dissociation de ces sels : le phosphate biammoniacal étant notablement dissocié et le phosphate triammoniacal étant à la fois dissocié, dans les premiers moments de sa préparation, et instable pendant la durée de sa conservation [1]. D'autre part, l'ammoniaque exerce sur les colorants employés certaines réactions spécifiques, autres que les réactions salines des bases minérales (formation d'amides, etc.).

Cependant ce titrage est susceptible de fournir quelques indications dignes d'intérêt. En fait, si l'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque titrée ($1^{mol} = 20^{l}$) dans un volume donné d'acide phosphorique ($PO^4H^3 = 8^{l}$), on observe :

Méthylorange...	Virage à $1^{éq}$ (199^{div}).
Tournesol......	Premier virage vers $1^{éq}$ (vers 200^{div}).
	Second virage plus franc vers $2^{éq}$ (vers 380^{div}).
Phtaléine.......	Virage progressif vers $2^{éq},5$ (vers 470^{div}).

On a fait quelques essais en procédant par retour, c'est-à-dire en ajoutant un excès d'ammoniaque et en revenant avec l'acide chlorhydrique; mais les résultats sont beaucoup plus incertains, à cause de l'action chimique exercée par l'excès d'ammoniaque sur le colorant. Le dosage même de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque manifeste déjà cette similitude; car on a trouvé que le virage opéré

(1) *Voir* les observations contenues dans mes Mémoires (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, 1876, p. 29 et 32).

par addition graduelle d'ammoniaque, en présence de la phénolphtaléine, a exigé environ $1^{éq},25$ de AzH^3 pour HCl; ce virage est d'ailleurs progressif.

En raison de ces circonstances, l'étude des doubles décompositions opérées entre les trois phosphates ammoniacaux et le chlorure de baryum ne paraît pas susceptible d'être exécutée avec une précision suffisante par l'emploi des colorants. Cependant elle conduit à quelques observations intéressantes, qu'il peut être utile de résumer.

1. Le phosphate mono-ammonique en solution étendue ($PO^2AmH^2 = 28^l$) ne fournit pas de précipité sensible avec les trois systèmes $\frac{1}{2}BaCl^2$, $BaCl^2$, $1\frac{1}{2}BaCl^2$, correspondants aux trois phosphates barytiques normaux; et cela ni immédiatement, ni après quelques jours (en vase clos).

La réaction des mélanges précédents sur le méthylorange est à peu près neutre, ou plutôt légèrement alcaline.

Avec le tournesol et la phénolphtaléine, on observe une réaction acide, que l'addition d'une solution titrée d'ammoniaque fait virer à un terme d'autant plus élevé que la dose de chlorure de baryum est plus forte. Ce terme avait d'ailleurs, dans mes essais, une valeur plus grande pour la phtaléine ($1^{éq},35$ à $1^{éq},70$ depuis $\frac{1}{2}BaCl^2$ jusqu'à $1\frac{1}{2}BaCl^2$) que pour le tournesol ($0^{éq},75$ à $1^{éq}$ environ). Avec la phtaléine, la limite répond à une précipitation. Les valeurs élevées sont d'ailleurs à peu près les mêmes, soit immédiatement, soit après 12 jours de mélange.

Les variations signalées accusent des équilibres, le titre acide apparent croissant avec la proportion relative du chlorure de baryum; sans doute en raison de la formation d'une dose croissante de phosphate monobarytique et de chlorhydrate d'ammoniaque, substitués au phosphate d'ammoniaque dans les dissolutions.

2. Le phosphate biammonique (PO^4Am^2H) $= 48^l$ pré-

au début qu'après 2 jours de contact du précipité; ce qui montre que celui-ci contient toute la baryte dès le début.

Avec les trois colorants la réaction de la liqueur filtrée est alcaline. Mais la phtaléine fournit des indications variables, attendu qu'après une première décoloration elle reprend d'elle-même sa teinte au bout de peu d'instants.

Voici les indications approximatives qui ont été observées :

	$\frac{1}{2}BaCl^2$.		$BaCl^2$.		$1\frac{1}{2}$ B
	Immédiat.	Après 2 jours.	Immédiat.	Après 2 jours.	Immédiat.
	éq	éq	éq	éq	éq
Méthylorange..	1,5	1,5	0,90	0,90	0,60
Tournesol.....	1,4	1,4	0,90	0,60	0,60
Phtaléine......	0,6	0,6	0,44	0,44	0,30

Le titrage avec $1\frac{1}{2}BaCl^2$ est le seul qui varie avec la durée de contact de la liqueur et du précipité. Observons ici que les titres observés avec $1\frac{1}{2}BaCl^2$ auraient dû tomber à zéro avec les trois colorants. Il semble donc qu'une portion du chlorure de baryum soit entraînée dans le précipité, en constituant des composés de l'ordre des apatites, et laissant subsister dans la liqueur une certaine dose de chlorhydrate d'ammoniaque, ou d'ammoniaque libre. Mais ce point exigerait, pour être élucidé, les analyses complètes des précipités.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — PHOSPHATES D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE MAGNÉSIUM;

PAR M. BERTHELOT.

Les réactions entre l'acide phosphorique, l'ammoniaque et les sels magnésiens offrent un intérêt tout particulier, en raison de l'existence de bases ammonimagnésiennes et des sels doubles qui en dérivent. L'existence

de ces bases complique d'ailleurs les phénomènes, dont l'étude est déjà rendue plus difficile en raison de l'insolubilité de la base terreuse alcaline, de la solubilité faible et de la précipitation lente de ses phosphates, et de la dissociation partielle des phosphates ammoniacaux, opposées à l'insolubilité et à la grande stabilité relative du phosphate ammoniacomagnésien. L'emploi des colorants est plus délicat en raison de ces circonstances multiples, ainsi qu'il a déjà été dit précédemment.

Le caractère même des réactions actuelles, surtout à leur début, sera souvent modifié suivant l'ordre relatif et les conditions des mélanges; ainsi qu'il résulte des expériences qui vont être exposées, plutôt à titre de renseignement et pour soulever les problèmes, qu'à titre de leur solution définitive. Je me bornerai à résumer brièvement mes observations.

Liqueurs employées :

$$PO^4H^3 = 8^l; \quad HCl = 20^l,$$
$$AzH^3 = 20^l; \quad MgCl^2 = 4^l.$$

A. Soient les deux systèmes

(*a*) $$PO^4H^3 + MgCl^2;$$
(*b*) $$2AzH^3.$$

A. I. On verse (*a*) dans (*b*). — Précipité.

1° Filtration immédiate. — La liqueur est titrée de suite.

2° Filtration immédiate. — La liqueur claire est conservée.

Il s'y forme peu à peu un léger précipité. On le sépare après 28 heures et l'on titre la liqueur filtrée.

3° La liqueur initiale est maintenue en contact avec le précipité pendant 28 heures, puis on filtre et l'on titre la liqueur.

Voici les résultats :

A. I.	1° Titrage immédiat.	2° Liqueur après 28 heures.	3° Mélange conservé et filtré après 28 heures.
Méthylorange, alcal. + HCl.	$0^{éq},40$	0,22	0,23
Phtaléine, acide + AzH^3..	env. 0,50	env. 0,75	env. 0,65 (?)
Il se forme un précipité ; la liqueur se décolore à mesure..................		Précipité	

A. II. On verse (*b*) dans (*a*). Le précipité se forme bien plus lentement.

A. II.	1°	2°	3°
Méthylorange, alcalin...	0,60	0,22	0,22
Phtaléine, acide........	env. 0,45	0,65	0,65

B. Soit les deux systèmes

$$(c)\ PO^4H^3 + 2AzH^3;\quad (d)\ MgCl^2.$$

B. I. On verse (*c*) dans (*d*) : pas de précipité immédiat.

1° On titre sans filtrer de suite;

2° Après 48 heures, précipité. On filtre.

B. I.	1°.	2°.	
Méthylorange, alcalin	$1^{éq},0$	alcalin	0,21
Phtaléine, acide...........	0,50	acide	0,30
Commencement de précipité			

B. II. On verse (*d*) dans (*c*) : pas de précipité immédiat.

1° On titre sans filtrer;

2° Après 48 heures, on précipite; on filtre.

B. II.	1°	2°
Méthylorange, alcal.	$1^{éq},0$	0,21
Phtaléine, acide	0,30 léger précip.	0,35 précip. formé lent.

On voit que le composé formé au début dépend de l'ordre relatif des mélanges, l'alcalinité variant de $1^{éq},0$

à 0,40 avec le méthylorange; tandis que l'acidité accusée par la phtaléine varie seulement de 0,30 à 0,50.

Au contraire, le mélange conservé pendant 28 heures arrive à un même état d'équilibre, quel que soit l'ordre relatif des mélanges; cet équilibre serait à peu près tel que 79 centièmes d'acide phosphorique auraient été précipités, 21 centièmes demeurant dissous, d'après les dosages au méthylorange, et toutes réserves faites.

Examinons maintenant les systèmes renfermant un excès d'ammoniaque, tels que

$$PO^4H^3;\quad MgCl^2;\quad 3AzH^3.$$

C. Soient

$$(f)\ PO^4H^3 + MgCl^2;\quad (g)\ 3AzH^3.$$

C. I. On verse (*f*) dans (*g*).

C. I.	1° Titrage immédiat.	2° Liqueur précédente filtrée de suite, titrée après 30 heures (léger précip.).	3° Contact de la liqueur et du précipité. 30 heures. Liqueur filtrée ensuite.
Méthylorange, alcalin.	$0^{éq},23$	0,19	0,15
Phtaléine, acide.....	0,25 (?)	0,40 (?)	0,30 lég. précip.

C. II. On verse (*g*) dans (*f*).

C. II.	1°	2°	3°
Méthylorange, alcalin..	0,20	0,19	0,15
Phtaléine, acide.......	0,20 pas de précipité	0,25 (?)	0,22

$$D.\ (h)\ PO^4H^3 + 3AzH^3;\quad (i)\ MgCl^2.$$

On verse (*i*) dans (*h*). Précipité immédiat.

	1° Titrage immédiat.	2° Liqueur filtrée après 48 heures (quelques cristaux).	3° Contact de la liqueur et du précipité 48 heures, filtrée ensuite.
Méthylorange alcalin.	$0^{éq},17$	0,17	0,13

L'addition d'un nouvel excès d'ammoniaque donne lieu à la formation d'un précipité.

Dans les expériences C et D, la composition de la liqueur varie, faiblement d'ailleurs, vis-à-vis du méthylorange ; l'alcalinité de la liqueur tendant à diminuer.

On remarquera qu'en présence d'un excès d'ammoniaque l'alcalinité des liqueurs est moindre qu'avec une dose moindre de cet alcali ; ce qui montre bien son intervention dans la constitution d'une base ammoniacomagnésienne particulière ([1]).

On voit par ces résultats que les équilibres sont complexes et varient surtout dans les premiers moments, suivant les conditions du mélange, pour tendre vers certaines limites.

Je n'ai pas cru utile d'approfondir davantage : mais il est opportun de rappeler que la formation du phosphate ammoniacomagnésien, limite finale stable des équilibres actuels, joue un rôle important dans les métamorphoses de l'urine et la formation des calculs vésicaux.

DE L'EFFET HALL ET DES COUCHES DE PASSAGE DANS LES LAMES MÉTALLIQUES MINCES ;

PAR M. GEORGES MOREAU.

Les observations sur l'effet Hall ont été généralement faites avec des lames métalliques d'épaisseur finie et les lois du phénomène sont résumées pour un corps par la formule connue

$$E = \frac{\alpha H I}{\varepsilon}, \qquad (1)$$

dans laquelle E désigne la force électromotrice latérale de Hall, H l'intensité du champ magnétique, I le courant

([1]) Cf. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XI, 1887, p. 313.

primaire qui traverse la lame normalement au champ, ε l'épaisseur de la lame suivant le champ, α un coefficient caractéristique du métal, constant pour les champs suffisamment faibles.

En appelant W la chute de potentiel, par centimètre, du courant I, ρ la résistivité de la lame dont la largeur comptée parallèlement aux surfaces équipotentielles est L, on peut écrire

$$I = \frac{\varepsilon LW}{\rho},$$

d'où

$$E = \frac{\alpha}{\rho} LHW,$$

d'où

$$\frac{E}{L} = \frac{\alpha}{\rho} HW; \tag{2}$$

$\frac{\alpha}{\rho}$ est la rotation des surfaces équipotentielles primaires sous l'action du champ magnétique unité.

Les formules (1) et (2) sont équivalentes algébriquement, et cependant la seconde peut seule caractériser nettement le phénomène de Hall, ainsi que je le montrerai plus loin, et nous renseigner sur le mécanisme intime du phénomène.

On peut se demander si les formules (1) et (2) sont applicables sans modification aux lames *extrêmement minces* dont l'épaisseur est inférieure aux longueurs d'onde lumineuse. On sait, d'après les récentes recherches de Vincent [1], que la résistivité ρ n'est définie, pour une lame mince d'argent, que si l'épaisseur dépasse une limite, dite *épaisseur critique,* dont la valeur $50^{\mu\mu}$ (le $\mu\mu$ désigne le millionième de millimètre) paraît commune à plusieurs corps. Au-dessous de cette épaisseur, la matière ne paraît plus régulièrement constituée et ses propriétés définies. Il semble donc, *a priori,* que le coeffi-

---

[1] VINCENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 1900.

cient α ne doit lui-même être défini que dans certaines limites et qu'il est profondément modifié au voisinage de l'épaisseur critique.

Ce sont ces variations que j'ai étudiées et qui sont résumées dans les pages qui suivent.

A ma connaissance, le seul travail qui ait quelque rapport avec la question est dû à Kundt ([1]). Des lames de verre platiné sont recouvertes, par électrolyse, de minces dépôts de fer, nickel ou cobalt. Elles sont soumises à un champ magnétique variable H, pendant qu'elles sont traversées par un courant I. On observe E, on évalue ε par une *pesée,* d'où α. On a trouvé que ce coefficient *variait comme l'aimantation de la lame.* C'est la loi observée pour les lames épaisses ([2]). Les expériences ont été faites avec un ou deux dépôts pour chaque métal.

L'incertitude qui résulte de la mesure de l'épaisseur d'une lame aussi mince par une pesée dans laquelle intervient un substratum relativement très lourd, aussi bien que le petit nombre d'observations, ne permettent pas de déduire de ces recherches la loi fondamentale de variation du coefficient de Hall au voisinage de l'épaisseur critique. En outre, le verre platiné ne me paraît pas suffisamment homogène pour qu'on puisse assurer que le dépôt électrolytique qu'il porte est régulier.

Avec les observations de Kundt, il faut mentionner quelques expériences de Hall ([3]) sur le verre argenté. L'épaisseur de la couche d'argent est obtenue par mesure de la résistance. Les nombres trouvés pour α sont nécessairement inexacts, car la valeur de la résistivité employée est celle des lames épaisses d'argent ordinaire et qui ne convient pas aux lames minces, d'après les recherches de Vincent.

([1]) KUNDT, *Wied. Ann.,* 1893.
([2]) MOREAU, *Journal de Physique,* 1900.
([3]) HALL, *Philos. Magazine,* 1888.

Dans le présent Travail, j'ai étudié l'argent et le nickel. J'ai opéré avec des lames minces d'argent déposées sur verre, par un processus chimique, et avec des lames de nickel, obtenues sur les lames d'argent par électrolyse du sulfate ammoniacal de nickel. Pour les raisons que j'indiquerai plus loin, je n'ai pu me servir de dépôts de fer électrolytique.

La formule (1) s'écrit, en posant

$$\frac{\varepsilon}{\alpha} = y,$$

$$(3) \qquad y = \frac{HI}{E}.$$

J'ai recherché les variations de y avec ε, H, I, c'est-à-dire que, pour une lame d'épaisseur ε connue, j'étudie la variation de y avec H et I. Mes observations ont été faites sur des lames d'argent de $40^{\mu\mu}$ à $140^{\mu\mu}$ d'épaisseur, et des lames de nickel de $40^{\mu\mu}$ à $180^{\mu\mu}$. Le $\mu\mu$ représente toujours le millionième de millimètre.

PREMIÈRE PARTIE.

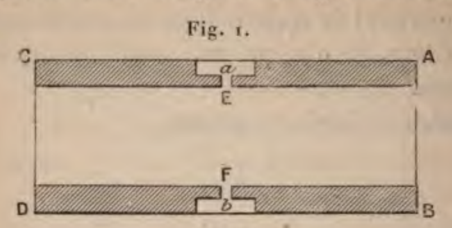
ÉTUDE DES LAMES D'ARGENT.

Les observations sur l'argent ont précédé celles du nickel, parce qu'il fallait tenir compte pour ces dernières de l'influence de l'argent substratum.

1. *Préparation d'une lame.* — Par le procédé Martin on peut obtenir sur verre, comme l'a montré Vincent (*loc. cit.*), des lames d'argent d'épaisseur uniforme variant de $20^{\mu\mu}$ à $150^{\mu\mu}$, suivant la concentration du bain d'argenture et la durée d'immersion de la glace. Ces lames sont parfaitement définies au point de vue de leur résistance électrique, si on les utilise 8 à 10 jours après l'argenture.

Soit (*fig.* 1) ABCD une de ces lames de longueur $AC = 15^{cm}$ et de largeur $AB = 4^{cm}$. L'argent est enlevé parallèlement à chaque grand côté de lame sur une largeur de 5^{mm} à 7^{mm}, sauf au voisinage de la ligne médiane EF, où

Fig. 1.



deux petits rectangles, *a* et *b*, restent en communication avec la partie centrale par des canaux de 2^{mm} de largeur. Les parties enlevées sont couvertes de traits dans la figure 1. Sur ces rectangles et sur les bords AB et CD, sont serrées par des pinces à vis, entre des lames de cuivre, plusieurs épaisseurs de papier d'étain qui assurent un bon contact entre l'argent et le cuivre : AB et CD sont les électrodes du courant primaire I; E et F celles du courant latéral de Hall qui correspond, dans le circuit extérieur, à la force électromotrice E de la formule (3).

La plaque argentée, ainsi découpée et munie de ses électrodes, est fixée dans une petite cage de protection en laiton et le tout est placé entre les armatures cylindriques d'un électro-aimant Weiss, dont le diamètre est suffisant pour assurer un champ uniforme dans la région de la plaque soumise à l'expérience. Naturellement la lame argentée est orientée normalement aux lignes de force du champ.

2. *Mesure de* H *et de* I. — La graduation du champ H est faite une fois pour toutes avec une spirale de bismuth étalonnée. On construit la courbe de variation du champ H avec le courant excitateur des bobines, courant fourni par une batterie de 40 accumulateurs Tudor de 300 ampères-heure de capacité.

Le courant primaire I, qui traverse la lame dans le sens de la longueur, ne doit pas dépasser $\frac{4}{100}$ d'ampère, si l'on veut que l'échauffement de la lame soit négligeable. Par exception, il atteignit $\frac{7}{100}$ d'ampère pour deux des lames d'argent. On s'aperçoit immédiatement que le courant primaire échauffe trop la lame, quand le courant secondaire n'est pas constant.

Le courant primaire I est mesuré par un milliampère de Hartmann, étalonné par comparaison avec un ampèremètre de Hartmann étudié par électrolyse. Le courant I est fourni par quatre accumulateurs dont la décharge est régularisée par un rhéostat hélicoïdal qui permet d'obtenir un courant tout à fait constant.

3. *Mesure de la force électromotrice* E. — Le champ H étant excité et le courant I envoyé dans la lame, il se produit, normalement au champ et au courant, la force électromotrice E qu'il s'agit de mesurer. La méthode employée est celle qui m'a servi dans l'étude des phénomènes thermomagnétiques [1].

Un galvanomètre de Nobili, à faible résistance et grande sensibilité, a été placé en dérivation sur le circuit d'un élément Gouy fermé sur une boîte de résistances étalonnées B, et une forte résistance de 100 000 ohms. On trace la courbe qui relie les déviations galvanométriques aux forces électromotrices dérivées sur B.

Cette courbe se confond avec une droite pour les faibles déviations qui correspondent à des courants du même ordre de grandeur que ceux qui proviendront de la lame d'argent soumise au champ magnétique.

Le circuit secondaire ou circuit de Hall (électrodes E

---

[1] MOREAU, *Phénomènes thermomagnétiques* (*Journal de Physique*, 1900).

et F de la *fig.* 1) est relié au galvanomètre et à une résistance de 1 ohm prise sur la boîte B. On observe les quatre déviations obtenues en renversant le champ H et le courant primaire I : soit Δ_1 la moyenne des quatre déviations. On supprime le champ H et le courant I et l'on note la déviation Δ correspondant à la force électromotrice de $\frac{1}{100\,000}$ d'élément Gouy, introduite dans le circuit secondaire par une dérivation de 1 ohm prise sur la boîte B.

La résistance du circuit secondaire n'ayant pas varié dans les deux observations et comme $\frac{1}{100\,000}$ de Gouy correspond à 1390 unités C.G.S. de force électromotrice à 12°, on a, à la même température [1],

$$E = 1390 \frac{\Delta_1}{\Delta} \tag{4}$$

en unités électromagnétiques C.G.S. de force électromotrice.

De la formule (3), on tire

$$y = \frac{H}{1390} \times \frac{\Delta}{\Delta_1} I. \tag{5}$$

Mesure de l'épaisseur d'une lame d'argent. — 1. Pour

---

[1] Les forces électromotrices E sont de l'ordre du microvolt. Dans l'exemple des mesures cité plus loin, elles varient de 20 à 2 microvolts. Il est donc indispensable d'éliminer tous les forces thermo-électriques dans le circuit secondaire. Dans ce but, toutes les connexions sont faites par des électrodes de mercure et les boîtes de résistances placées dans des caisses où la température est constante. L'observation des quatre valeurs de Δ_1, par renversement du champ et du courant primaire, élimine complètement les faibles forces thermo-électriques qui peuvent rester et l'action très petite du champ sur le galvanomètre.

Les corrections de température de l'élément Gouy ont été négligées, car, dans ma salle d'expérience, la température a oscillé entre 10° et 15°.

les épaisseurs comprises entre $30^{\mu\mu}$ et $90^{\mu\mu}$, j'ai appliqué la méthode des anneaux d'iodure d'argent de Fizeau, contrôlée soigneusement par M. Mascart dans son Mémoire *Sur la réflexion métallique* (¹).

Dans la région à l'étude, on place une lamelle d'iode qui transforme la couche d'argent sous-jacente en une plage transparente colorée uniformément, entourée d'anneaux irisés qui présentent, sous l'incidence normale, la suite des couleurs des anneaux de Newton. L'observation du nombre d'anneaux, des couleurs de ceux-ci, de la plage centrale permet de calculer, comme on sait, l'épaisseur de l'argent à $1^{\mu\mu}$ ou $2^{\mu\mu}$ près. J'ai suivi, pour ces mesures, la technique indiquée par M. Meslin dans sa Thèse (²).

4. Pour les épaisseurs supérieures à $90^{\mu\mu}$, les couleurs des anneaux d'iodure d'argent deviennent ternes et l'observation manque de précision. J'ai mesuré alors la résistance électrique des lames, en utilisant le procédé de Vincent (³) et la formule qu'il a établie :

$$C_1 = \frac{\varepsilon - 25,75}{24,21}. \tag{6}$$

C_1 désigne la conductibilité d'une aire carrée découpée dans la lame, les lignes de courant étant parallèles aux côtés. C_1 a pour expression $\frac{\varepsilon}{\rho}$, où ρ est la résistivité exprimée en ohms, ε l'épaisseur de la lame en $\mu\mu$. La précision de la mesure par cette méthode est la même que par celle des anneaux.

Exemple de mesures. — Voici, comme exemple, les mesures faites sur une lame à 15° :

(¹) MASCART, *Comptes rendus*, t. LXXVI; 1873.
(²) MESLIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*; 1890.
(³) VINCENT, *loc. cit.*

$\varepsilon = 81^{\mu\mu}$ (méthode des anneaux).

$H = 3300$ unités C.G.S. $\Delta = 90$ divisions.

I.	Δ_1.	$\frac{\Delta_1}{I}$.
70	127	1,81
57,2	103	1,80
50,4	92	1,82
41,5	74	1,78
37,3	67	1,79
27,2	48	1,76
24,5	44,5	1,81
18,2	32	1,76
9	16	1,77

Dans la première colonne, le courant primaire est exprimé en milliampères.

Les nombres de la dernière colonne indiquent que le rapport $\frac{\Delta_1}{I}$ est constant. Sa valeur moyenne est

$$\frac{\Delta_1}{I} = 1,79. \tag{7}$$

L'erreur possible est la moitié de l'écart des valeurs extrêmes de $\frac{\Delta_1}{I}$ divisé par 1,79, soit :

$$\frac{1,82 - 1,76}{2 \times 1,79} = \frac{1}{60} \text{ environ.}$$

La formule (5) donne

$$y = \frac{3300}{1390} \times \frac{90}{1,79} \times \frac{1}{10^4} = 0,0119.$$

Le facteur $\frac{1}{10^4}$ est introduit pour l'expression de $\frac{\Delta_1}{I}$ en unités absolues.

La valeur obtenue pour y est exacte à 2 unités près du dernier chiffre décimal.

Résultats. — Les nombres indiqués dans la troisième colonne du Tableau I ci-dessous ont été obtenus par le même procédé avec des lames dont les épaisseurs sont marquées dans la seconde colonne en $\mu\mu$:

TABLEAU I.

Numéro de la lame.	ε.	y observé.	y calculé.	$y_c - y_o$.
20	$130^{\mu\mu}$	0,0225	0,0226	+1
16	121	0,0205	0,0207	+2
13	105	0,0173	0,0173	0
12	92	0,0147	0,0145	−2
6	86	0,0135	0,0132	−3
4	82	0,0126	0,0123	−3
1	81	0,0119	0,0121	+2
5	76	0,0111	0,0111	0
9	67	0,0094	0,0091	−3
3	66	0,0086	0,0088	−2
85	62	0,0076	0,0079	+3
15	61	0,0079	0,0077	−2
59	61	0,0074	0,0077	+3
21	49	0,0053	0,0052	−1
76	48	0,0042	0,0049	+7
10	44	0,0035	0,0041	+6

L'erreur possible sur y est au maximum 3 unités du dernier chiffre décimal pour les fortes épaisseurs et 2 pour les autres.

La courbe représentative des variations de y en fonction de ε se confond avec *une droite* jusqu'au voisinage de $50^{\mu\mu}$. Pour les épaisseurs plus faibles, elle tend plus vite vers l'axe des ε (courbe I, *fig.* 4).

L'équation de la droite est

$$y = 0,000216(\varepsilon - 25), \tag{8}$$

où ε est évalué en $\mu\mu$.

La quatrième colonne du Tableau précédent contient les valeurs calculées par la formule (8). La cinquième colonne renferme la différence $y_c - y_0$ et montre que, jusqu'à $50^{\mu\mu}$, cet écart est de l'ordre des erreurs d'observation.

Influence du champ magnétique. — Les résultats du Tableau I ont été obtenus avec des champs magnétiques compris entre 3000 et 4000 unités. Ils n'en persistent pas moins si le champ a des valeurs différentes.

Voici les observations faites avec une lame d'argent de $49^{\mu\mu}$ d'épaisseur; le courant primaire I a la valeur fixe 8 milliampères :

H.	$2\Delta_1$.	$\frac{2\Delta_1}{H}$.
2150	10,6	0,0049
3850	18	0,0047
4650	22,5	0,0048
5250	26	0,0049
6950	32,7	0,0047

La constance du rapport $\frac{2\Delta_1}{H}$ nous montre que l'effet Hall *est proportionnel au champ.* Sa proportionnalité au courant primaire I résulte de l'équation (7); donc la formule (8) caractérisera le phénomène dans les lames minces d'argent.

Conclusions. — La formule (8) est valable tant que ε est supérieur à $50^{\mu\mu}$. Or nous avons posé

$$y = \frac{\varepsilon}{\alpha};$$

donc

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{0,000216(\varepsilon - 25)}.$$

Donc α augmente quand ε décroît. Le coefficient de la formule (1) dépend de l'épaisseur de la lame. Il n'est *pas caractéristique de la nature du métal.*

Si l'on exprime ε en centimètres, on a

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{2160(\varepsilon - 25.10^{-7})}.$$

Si $\varepsilon = \infty$,

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{2160} = 0,00046.$$

Si $\varepsilon = 50^{\mu\mu}$,

$$\alpha = \alpha' = \frac{2}{2160} = 2\alpha_0.$$

La valeur α_0 est le coefficient de Hall qui correspond aux lames épaisses. Lorsque l'épaisseur de la lame est l'épaisseur critique, le coefficient de Hall a une valeur double. Ce résultat nous servira plus loin.

Le nombre trouvé pour α_0 diffère notablement de 0,00080 trouvé par Hall et von Ettingshausen pour l'argent ordinaire. Cette différence s'explique très bien par la différence des états moléculaires de l'argent déposé sur verre et de l'argent laminé.

La même différence est observée pour la résistivité. De la formule (6) on tire, pour la résistivité de l'argent chimique,

$$\rho = 24^{\omega},21$$

au lieu de $16^{\omega},6$, nombre de Mathiessen pour le métal ordinaire. Ces valeurs expriment la résistance d'une lame carrée de $1^{\mu\mu}$ d'épaisseur.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES LAMES DE NICKEL.

La force électromotrice de Hall a, pour l'argent, le sens de l'action électromagnétique du champ sur le courant primaire I. Il en est de même pour le nickel, de sorte que, dans les doubles lames nickel-argent dont nous allons faire l'étude, les deux effets s'ajoutent et les mesures de la force électromotrice résultante sont très précises. Il n'en est pas de même pour les lames fer-argent où les effets se retranchent. C'est pour cette raison que j'ai étudié seulement le nickel.

Préparation d'une lame. — La lame de nickel est déposée par électrolyse sur une lame de verre argentée par le procédé Martin. Celle-ci a 12^{cm} de longueur, 4^{cm} à 5^{cm} de large et l'on s'arrange pour la recouvrir de nickel au moins jusqu'aux trois quarts de sa longueur. Le bain d'électrolyse est une solution *faite à froid* de 20^{g} de sulfate ammoniacal de nickel pour 1^{l} d'eau.

Il est nécessaire d'employer le sel purifié si l'on veut éviter la formation de trous dans le dépôt. L'anode est en platine, elle a les mêmes dimensions que la cathode argentée.

Celle-ci doit être d'épaisseur uniforme, ce qu'on vérifie facilement par la transparence, et, condition capitale, elle doit être *sans voile*. Elle est munie à sa partie supérieure et sur toute sa largeur d'une électrode de sortie du courant, formée de plusieurs épaisseurs de papier d'étain serrées par une pince à vis.

L'anode et la cathode sont placées parallèlement à 4^{cm} l'une de l'autre, dans une auge rectangulaire qui contient le bain électrolytique. Dans aucun cas, le courant d'élec-

trolyse ne peut dépasser $\frac{6}{100000}$ d'ampère par centimètre carré, autrement la lame d'argent s'écaille ou le dépôt de nickel est pulvérulent.

Si les conditions précédentes sont remplies, on obtient un dépôt *aussi brillant* que la lame d'argent qui le porte. Observé au microscope Le Chatelier, il offre une surface parfaitement lisse. Tout dépôt qui présente des trous est rejeté. Ces dépôts de nickel sont supérieurs comme homogénéité à tous ceux que j'ai pu obtenir sur verre platiné. Ces derniers offrent au microscope une hétérogénéité très nette : ils se présentent comme des amas de nickel centrés sur les grains de platine.

Méthode de mesure. — Nous posons comme précédemment

$$y_2 = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2},$$

et

$$y_2 = \frac{HI_2}{E_2},$$

où H, I_2, E_2, ε_2, α_2 sont le champ magnétique, le courant primaire, la force électromotrice latérale de Hall, l'épaisseur et le coefficient de Hall pour une lame de nickel. Nous nous proposons d'étudier, ainsi que nous l'avons fait pour l'argent, les variations de y_2 avec H, I_2 et ε_2.

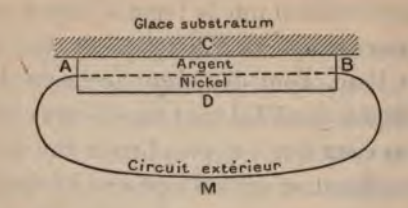
Remarquons que, si nous lançons un courant I dans la double lame nickel-argent placée dans le champ magnétique H, il se divisera entre les deux lames en I_1 pour l'argent et I_2 pour le nickel. La force électromotrice latérale observée résultera de l'effet Hall sur ces deux courants. Kundt n'a pas tenu compte, dans les observations rappelées au début, du dépôt de platine.

La formule que nous allons établir permet de déduire, de l'observation de la force électromotrice totale, la part du nickel.

Soient (*fig.* 2) :

1° Le circuit ACDBM, formé des deux lames C et D et

Fig. 2.



du circuit extérieur M où est observé le courant de Hall.
Soient en outre :

R_1 la résistance de l'argent ACB;

R_2 celle de la lame de nickel;

R celle du circuit extérieur.

2° E_0, i la force électromotrice totale et le courant de Hall dans le circuit M;

3° E_1, i_1 les mêmes grandeurs pour la lame d'argent C;

4° E_2, i_2 ces grandeurs pour le nickel.

On a

$$iR + i_1 R_1 = E_1,$$

$$iR + i_2 R_2 = E_2,$$

$$i = i_1 + i_2,$$

d'où

$$i\left(1 + \frac{R}{R_1} + \frac{R}{R_2}\right) = \frac{E_1}{R_1} + \frac{E_2}{R_2}.$$

Or

$$E_0 = i\left(R + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}\right),$$

donc

$$E_0\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{E_1}{R_1} + \frac{E_2}{R_2}. \tag{9}$$

Soient :

ε_1 l'épaisseur de l'argent substratum C;

ε_2 celle de la lame de nickel D;

ρ_1 et ρ_2 leurs résistivités;

K_0 le rapport commun de la largeur à la longueur pour les deux lames.

On pose

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1}{\rho_1} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{\varepsilon_2}{\rho_2}.$$

C_1 et C_2 sont les conductibilités d'aires carrées d'argent d'épaisseur ε_1 et de nickel d'épaisseur ε_2, les lignes de courant étant parallèles aux côtés.

On a alors

$$\frac{1}{R_1} = K_0 C_1, \qquad \frac{1}{R_2} = K_0 C_2.$$

Écrivant ensuite

$$A_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}, \qquad A_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2},$$

il vient pour la formule (9)

$$E_0 = A_1 E_1 + A_2 E_2. \tag{10}$$

Remarquons d'ailleurs que l'on a

$$I_1 = A_1 I, \qquad I_2 = A_2 I, \qquad y_1 = \frac{HI_1}{E_1},$$

I étant le courant primaire total lancé dans les deux lames.

Donc à la place de la formule (10) on écrit

$$\frac{E_0}{HI} = \frac{A_1^2}{y_1} + \frac{A_2^2}{y_2}. \tag{11}$$

Nous voulons chercher les variations de y_2 avec H,

I_2 et ε_2, nous devons donc évaluer dans la formule (11) :

1° L'épaisseur ε_2 du dépôt de nickel ;

2° L'épaisseur ε_1 de la lame d'argent substratum pour avoir y_1 d'après la formule (8). Cette mesure est faite par la méthode des anneaux d'iodure ;

3° Le courant I_2 qui traverse le nickel, c'est-à-dire A_1 et A_2 ou, en d'autres termes, les conductibilités C_1 et C_2 des lames ;

4° La force électromotrice totale latérale E_0, avec H et le courant primaire total I.

Épaisseur du dépôt de nickel. — Jusqu'ici les épaisseurs des lames minces électrolytiques de nickel ou de fer ont été évaluées par des pesées [Kundt (1), du Bois (2)]. Or, pour une épaisseur de $180^{\mu\mu}$, le *maximum* dans mes expériences, le poids de nickel est de 3^{mg}, en prenant comme densité 8,9 (nombre admis par les expérimentateurs qui ont étudié ces lames) pour un substratum de 10^g à 20^g (verre argenté). Cette pesée m'a paru trop délicate et incertaine pour être utilisée.

J'ai préféré étudier l'électrolyse du sulfate de nickel ammoniacal avec des courants légèrement supérieurs à ceux qui forment les lames. Dans une auge rectangulaire contenant la solution électrolyte, entre une lame de platine et une lame d'argent poli de mêmes dimensions, je faisais passer un courant de 1 à 3 milliampères par centimètre carré. Je pesais au bout d'un temps convenable le dépôt de nickel, lorsqu'il me paraissait uniforme et non pulvérulent (ce qui dépend uniquement du degré de polissage de la lame d'argent). J'ai toujours observé une électrolyse régulière, proportionnelle au temps, tant que la liqueur restait neutre.

---

(1) Kundt, *loc. cit.*
(2) Du Bois, *Wied. Ann.*, t. XXXI.

Voici quelques nombres qui donnent en grammes le poids de nickel déposé en 1 minute par 1 ampère :

τ.	J.	P.	K.
30	115	46	0,0133
36	117	56	0,0133
17	81	19	0,0137
24	83	27	0,0135
25	82	29	0,0141
30	79,5	32	0,0134
15,5	194	40	0,0133
30	99	42	0,0141

τ désigne en minutes la durée de l'électrolyse;

J est en milliampères l'intensité du courant;

P est en milligrammes le poids de nickel déposé sur l'électrode d'argent;

K est le poids de nickel déposé en 1 minute par 1 ampère.

La valeur moyenne trouvée pour K est de $0^g,0135$ à $\frac{1}{40}$ près.

Comme la durée des électrolyses qui fournissent les lames minces de nickel est deux ou trois fois plus grande, en moyenne, que les durées τ du Tableau précédent, il y avait lieu de se demander, bien que le courant de ces électrolyses fût plus faible que J, si l'appauvrissement de la liqueur ne modifierait pas, en cours d'électrolyse, la constante K. Dans ce but, j'ai soumis aux courants J *quelques-unes des solutions ayant fourni* des lames minces. Voici les nombres observés pour deux d'entre elles qui avaient servi à une et deux lames :

τ.	J.	P.	K.
32	82,5	37	0,0140
41	80	45	0,0137

Les résultats obtenus pour K sont compris entre les valeurs extrêmes de l'autre Tableau.

Après cette épreuve, je fus autorisé à admettre la régularité parfaite des électrolyses et à me servir de la constante K pour calculer l'épaisseur ε_2 d'une lame mince.

La formule employée est la suivante

$$\varepsilon_2 = \frac{K i \tau}{S d}, \tag{12}$$

dans laquelle :

S est la surface de la lame argentée recouverte de nickel ;
i le courant d'électrolyse ;
τ la durée d'électrolyse ;
$K = 0,0135$;
$d = 8,9$.

L'erreur possible sera de $\frac{1}{40}$ de l'épaisseur.

Mesure des conductibilités C_1 et C_2 *d'une lame nickel-argent.* — Étant donnée une double lame nickel-argent, j'avais à déterminer la conductibilité C_2 d'une aire carrée découpée dans la lame de nickel, et la conductibilité C_1 d'une aire semblable de la lame d'argent substratum, les lignes de courant étant parallèles aux côtés du carré. Il fallait établir la relation qui relie C_2 à l'épaisseur ε_2 de la lame de nickel. Cette relation n'est pas définie, en effet, par l'équation écrite plus haut

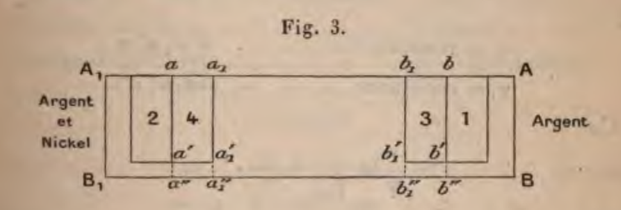
$$C_2 = \frac{\varepsilon_2}{\rho_2},$$

car ρ_2 ne peut être supposé constant *a priori*. Il doit se produire, pour le nickel, les phénomènes observés par Vincent sur l'argent, c'est-à-dire que la résistivité doit être modifiée au voisinage de l'épaisseur critique. Les expériences que je vais décrire ont confirmé cette manière de voir.

Le nickel étant sept à huit fois plus résistant que l'argent, il y avait intérêt à utiliser, pour la mesure directe de C_2, des dépôts de nickel sur des lames d'argent très minces. L'argent substratum a varié entre $45^{\mu\mu}$ et $80^{\mu\mu}$. Je n'ai pu obtenir de dépôt régulier sur des lames inférieures à $45^{\mu\mu}$. Passé cette épaisseur, l'argent s'écaille dès que le courant d'électrolyse est établi. Cet insuccès n'est pas surprenant puisqu'il paraît démontré que les lames d'argent ne sont définies que jusqu'à $50^{\mu\mu}$.

Voici la méthode suivie pour mesurer C_1 et C_2. Une lame d'argent d'épaisseur convenable est recouverte dans sa moitié inférieure du dépôt de nickel d'épaisseur ε_2, donnée par la formule (12). On sépare parallèlement à la longueur (12^{cm} environ) un rectangle $A B A_1 B_1$ de 1^{cm} de largeur environ (*fig.* 3).

Fig. 3.



Dans ce rectangle, deux petits rectangles 1 et 2, de 1^{cm} de long sur 6^{mm} à 8^{mm} de largeur, sont séparés avec une pointe d'acier très fine. On vérifie au microscope qu'il ne reste aucune bavure servant de pont sur les lignes de séparation.

Les extrémités AB et $A_1 B_1$ sont munies d'électrodes à épaisseur de papier d'étain et pince de serrage en laiton. On évalue la résistance de la partie restante, les lignes de courant allant de AB vers $A_1 B_1$. On recommence la même opération après avoir enlevé le rectangle 3 dans l'argent et ensuite le rectangle 4 dans le nickel-argent. Les premiers

rectangles 1 et 2 éliminent la correction due aux électrodes d'entrée et de sortie du courant.

Soit Δr la variation de résistance produite par la disparition du rectangle 3 dans la lame d'argent. On a

$$\Delta r = \text{résistance de } b'_1 b' b'' b''_1 - \text{résistance de } b_1 b b'' b''_1,$$

d'où

$$\Delta r = \frac{\rho_1}{\varepsilon_1} b b_1 \left(\frac{1}{b' b''} - \frac{1}{b b''}\right),$$

d'où

$$(13) \qquad C_1 = \frac{b b_1}{\Delta r}\left(\frac{1}{b' b''} - \frac{1}{b b''}\right).$$

Soit Δr_1 la variation de résistance observée par la disparition du rectangle 4 du nickel-argent. On a

$$\Delta r_1 = \varphi - \varphi_1,$$

où

$$\varphi = \text{résistance} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad a' a'_1 a''_1 a$$

$$\varphi_1 = \text{résistance} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad a a_1 a''_1 a''.$$

Or

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_{Ag}} + \frac{1}{\varphi_{Ni}},$$

d'où

$$\varphi = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{a a_1}{a' a''};$$

de même

$$\varphi_1 = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{a a_1}{a a''},$$

donc

$$(14) \qquad C_1 + C_2 = \frac{a a_1}{\Delta r_1}\left(\frac{1}{a' a''} - \frac{1}{a a''}\right).$$

Les formules (13) et (14) donneront C_1 et $C_1 + C_2$ d'où C_2.

Les résistances sont évaluées avec un pont de Wheatstone et un galvanomètre d'Arsonval très sensible et à

grande résistance; les dimensions des rectangles mesurées avec la machine à diviser.

Remarque. — Lorsque la longueur de lame est suffisante, il est prudent d'ajouter aux mesures précédentes celles que l'on peut faire en enlevant un nouveau rectangle 5 dans l'argent et 6 dans le nickel-argent, à côté des premiers 3 et 4. Si la lame de nickel est homogène et à épaisseur uniforme, on doit trouver les mêmes valeurs pour C_2. Les dépôts que j'ai utilisés offrent à ce point de vue les garanties désirables. Étudiés 8 à 15 jours après leur préparation, ils ont une conductibilité définie qui ne change pas sous l'action des étincelles électriques.

Exemple de mesures. — Lame n° 79.

Courant d'électrolyse de formation.	$i = 0^{\text{amp}},0012$
Surface couverte..................	$S = 19^{\text{cm}^2},9$
Durée d'électrolyse..............	$\tau = 134$ minutes.

$$\varepsilon_2 = 122^{\mu\mu}.$$

	Δr.	bb_1.	$b'b''$.	bb''.	C_1.	Moyenne.
Argent.......	$1^{\omega},58$	$0^{\text{cm}},85$	0,26	1,15	1,60	1,595
	$1^{\omega},62$	$0^{\text{cm}},87$	0,26	1,15	1,59	
	Δr_1.	aa_1.	$a'a''$.	aa''.	C_1+C_2.	
Nickel-argent.	$1^{\omega},49$	$1^{\text{cm}},18$	0,30	1,17	1,96	1,975
	$1^{\omega},43$	$1^{\text{cm}},10$	0,29	1,17	1,99	

Les longueurs sont évaluées en centimètres et les résistances en ohms.

On tire

$$C_2 = 1,975 - 1,595 = 0,38$$

avec une erreur possible de $\frac{1}{76}$.

Résultats des mesures de conductibilités. — Les tro sième et quatrième colonnes du Tableau II donne les conductibilités obtenues par le même procédé. I deuxième colonne contient les épaisseurs ε_2 des lames c nickel, évaluées en $\mu\mu$.

TABLEAU II.

Numéros des lames.	ε_2.	C_1+C_2.	C_2 (observé).	C_2 (calculé).
75	178 $\mu\mu$	1,48	0,62	0,62
85	150	1,975	0,48	0,51
76	131	1,32	0,42	0,43
79	122	1,975	0,38	0,40
57	111	1,53	0,355	0,35
41	94	2,33	0,29	0,29
49	90	1,70	0,28	0,27
51	75	1,675	0,215	0,21
40	65	1,76	0,18	0,17
43	60	1,77	0,16	0,15
42	59	1,92	0,15	0,15
82	54	1,90	0,135	0,13
6	47	0,97	0,09	0,10
5	35	0,985	0,04	0,05
4	24	0,86	0	

La courbe représentant les variations de C_2, en fonctio de l'épaisseur ε_2, se confond avec une droite jusqu'a voisinage de $500^{\mu\mu}$. Pour les épaisseurs plus faibles, ell s'incline rapidement vers l'axe des ε_2 (courbe II, *fig.* 4).

L'équation de la droite est

$$C_2 = 0,004(\varepsilon_2 - 22) \tag{15}$$

où ε_2 est évaluée en $\mu\mu$.

La cinquième colonne du Tableau II contient les valeurs calculées avec la formule (15).

Les différences avec les valeurs observées C_2 de la quatrième colonne sont plus petites que les erreurs possibles d'expérience qui vont jusqu'à 2 unités du dernier chiffre pour les grandes épaisseurs. Il est difficile d'obtenir une précision plus grande, car on doit faire de nombreuses mesures pour chaque lame.

Les nombres du Tableau II ont été obtenus avec 15 lames utilisées 8 à 15 jours après leur préparation. Pour les obtenir, il a fallu faire et essayer plus de 100 dépôts. Très souvent, en effet, malgré toutes les précautions que j'ai indiquées, on a des lames légèrement pulvérulentes dont la conductibilité varie d'un point à l'autre et sous l'action des décharges. Quelques-unes même, qui paraissent lisses au microscope, sont également modifiables et ne peuvent être employées. La mesure de la conductibilité est un critérium précis pour indiquer le degré d'homogénéité des dépôts électrolytiques.

La formule (15) est analogue à la formule (6) relative à l'argent. Au lieu de représenter *une droite qui passerait par l'origine si la résistivité ρ_2 était constante,* elle fournit une courbe dont la partie rectiligne rencontre l'axe des ε_2 au point A d'abscisse $22^{\mu\mu}$. La résistivité ρ_2 du nickel est donc considérablement modifiée quand l'épaisseur ε_2 tend vers 0. La même formule est valable tant que ε_2 est plus grand que $50^{\mu\mu}$. Cette épaisseur, qui est la même que celle de l'argent, est aussi dite *épaisseur critique*. L'interprétation de cette formule (15) peut être faite comme celle de (6) avec l'hypothèse des couches superficielles ou couches de passage. Je reviendrai plus loin à cette question.

De l'équation (15) on tire

$$C_2 = \frac{\varepsilon_2}{\rho_2} = 0,004(\varepsilon_2 - 22).$$

d'où

$$(16) \qquad \rho_2 = \frac{\varepsilon_2}{0,004(\varepsilon_2 - 22)}.$$

La résistivité ρ relative à une couche très épaisse sera

$$\rho' = \frac{1}{0,004} = 250 \text{ ohms}.$$

ρ' est la résistance d'une aire carrée homogène de $1^{\mu\mu}$ d'épaisseur. Il est très notablement différent du nombre attribué au nickel ordinaire, 123 ohms. L'écart est dû à la différence des états moléculaires. C'est un résultat analogue que l'on a obtenu pour l'argent.

Mesure de la force électromotrice latérale E_0 *et de* y_2. *Effet Hall du nickel.* — Les doubles lames nickel-argent, préparées ainsi qu'il est dit au début de la deuxième Partie, sont découpées comme les lames d'argent (*fig.* 1). Elles sont soumises au champ magnétique et l'on mesure E_0 comme on l'a fait pour l'argent (première Partie). I, le courant total qui est envoyé dans les deux lames, est noté au milliampèremètre de Hartmann.

Si nous reprenons la formule (11)

$$\frac{E_0}{HI} = \frac{A_1^2}{y_1} + \frac{A_2^2}{y_2},$$

nous voyons qu'elle fournit y_2.

$\frac{E_0}{HI}$ est connu, l'épaisseur ε_2 du nickel est donnée par la formule (12), d'où C_2 d'après (15). L'épaisseur ε_1 de l'argent substratum est connue par les anneaux d'iodure, d'où C_1 d'après (6) et y_1 d'après la formule (8), donc y_2 (¹).

(¹) Les modifications de la conductibilité C_2 des lames de nickel, sous l'action du champ magnétique, peuvent être négligées, étant donnée l'erreur possible des nombres du Tableau II.

Pour quelques-unes des doubles lames la détermination de E_0 a précédé celle de C_2, c'est-à-dire que l'on évaluait C_1 et C_2 sur la lame qui avait été soumise au champ. La mesure de ε_1 par les anneaux donnait seulement y_1 et permettait de vérifier la formule (6).

Exemple de mesures :

$$\varepsilon_2 = 109^{\mu\mu} \text{ (nickel)}, \qquad \varepsilon_1 = 74^{\mu\mu} \text{ (argent)}.$$

H.	I.	$2\Delta_1$.	Δ.	$\frac{E_0}{HI}$.
3500	10,8	64,37	80,8	146
	6	36,25	80,8	147

I est exprimé en milliampères.

Δ_1 et Δ sont les déviations galvanométriques qui fournissent E_0 par la formule (3)

$$E_0 = 1390\,\frac{\Delta_1}{\Delta}.$$

Avec les épaisseurs connues ε_2 et ε_1, on a facilement [formules (15) et (6)]

$$C_1 = 1{,}99, \qquad C_2 = 0{,}348,$$

d'où

$$y_1 = 0{,}0108 \qquad \text{et} \qquad y_2 = 0{,}000\,262.$$

Résultats pour l'effet Hall du nickel. — Le Tableau III contient, dans sa troisième colonne, les nombres obtenus pour y_2. Les épaisseurs des lames de nickel sont exprimées en $\mu\mu$ dans la deuxième colonne.

TABLEAU III.

Numéros des lames.	ε_2.	y_2 observé.	y_2 calculé.
75	$178^{\mu\mu}$	0,00047	0,00046
85	150	38	38

Numéros des lames.	ε_2.	y_2 observé.	y_2 calculé.
76	$\mu\mu$ 131	30	32
61	109	26	26
73	97	22	22
56	78	18	165
71	59	11	108
82	54	0,00003	0,000093
77	50	0,00074	81
60	39	0,00020	30

Ici encore, la courbe représentant les variations de y_2 avec ε_2 se confond avec une droite jusqu'à $50^{\mu\mu}$ environ et tend ensuite plus rapidement vers l'axe des ε_2 (courbe III).

L'équation de la droite est

$$y_2 = 0,000003(\varepsilon_2 - 23). \tag{17}$$

La formule (17) a permis de calculer les nombres de la quatrième colonne du Tableau III.

Pour le nickel, comme pour l'argent, le coefficient de Hall varie avec l'épaisseur. Il n'est donc pas caractéristique du métal et ne peut nettement définir le phénomène.

Comme nous avons écrit

$$y_2 = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2},$$

nous avons, d'après (17),

$$\alpha_2 = \frac{\varepsilon_2}{0,000003(\varepsilon_2 - 23)}.$$

En exprimant ε_2 en centimètres, il vient

$$\alpha_2 = \frac{\varepsilon_2}{30(\varepsilon_2 - 22.10^{-7}}.$$

Si

$$\varepsilon_2 = \infty, \qquad \alpha_2 = \alpha'_2 = 0,033,$$

si

$$\varepsilon_2 = 50^{\mu\mu}, \qquad \alpha_2 = \alpha''_2 = 0,067,$$

c'est-à-dire

$$\alpha''_2 = 2\alpha'_2 \text{ sensiblement.}$$

Comme pour l'argent, le coefficient de Hall relatif aux lames très épaisses égale la moitié du coefficient relatif à une lame d'épaisseur critique.

Action du champ magnétique sur l'effet Hall du nickel. — Avec une lame dont l'épaisseur est voisine de $54^{\mu\mu}$ j'ai constaté que l'effet Hall dépend du champ comme pour les lames épaisses : il est *proportionnel à l'aimantation de la lame.*

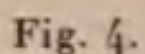
Voici quelques nombres :

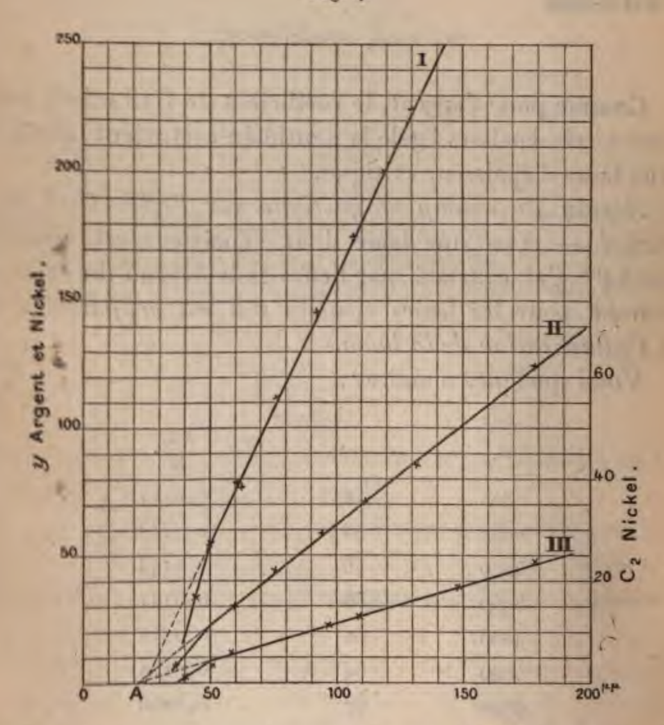
H.	$2\Delta_1$.	$\frac{2\Delta_1}{H}$.
800	11,5	0,0144
2000	28	0,0143
3200	46	0,0143
3950	56	0,0141
4850	61	0,0126
5800	64	0,0110
6700	67	0,0100

Le quotient $\frac{2\Delta_1}{H}$ est constant jusqu'à 4500 unités environ, champ qui correspond à la saturation de l'aimantation de de la lame. Les déviations Δ_1 correspondent, il est vrai, à la force électromotrice totale produite par la double lame; mais nous avons établi que l'effet Hall de l'argent variait proportionnellement au champ, par suite notre

conclusion est juste. Elle est identique aux résultats de Kundt.

TABLEAU DES COURBES.





Courbe I. Effet Hall, argent. — *Courbe III.* Effet Hall, nickel : les valeurs de y portées en ordonnées sont multipliées par 10. — *Courbe II.* Conductibilité nickel.

La proportionnalité de l'effet Hall au courant primaire résulte de la constance du rapport $\frac{E_0}{HI}$ de l'exemple de mesures.

En résumé, la formule (17) définit complètement le phénomène pour les champs magnétiques inférieurs à 5000 unités.

TROISIÈME PARTIE.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Les expériences indiquées dans les deux premières parties du Mémoire nous ont fourni les lois exactes de l'effet Hall et de la conductibilité électrique. Si, aux formules (8), (15), (17), on ajoute la formule (6) obtenue par Vincent, on a le Tableau suivant, ε désignant l'épaisseur en $\mu\mu$ d'une lame d'argent ou de nickel

$$\text{Argent.}\quad \begin{cases} C = \dfrac{\varepsilon - 25,75}{24,21}, \\ y = 0,000\,216(\varepsilon - 25), \end{cases}$$

$$\text{Nickel.}\quad \begin{cases} C = 0,004(\varepsilon - 22), \\ y = 0,000\,003(\varepsilon - 23). \end{cases}$$

Ces formules sont valables tant que ε est supérieur à $50^{\mu\mu}$. Passé cette épaisseur, les courbes de la figure 4 indiquent une décroissance rapide de la conductibilité électrique et de la grandeur y. Pour cette raison, les observations sont trop peu nombreuses pour qu'on puisse établir des relations certaines.

Nous avons posé pour chaque métal

$$C = \frac{\varepsilon}{\rho} \qquad \text{et} \qquad y = \frac{\varepsilon}{\alpha}.$$

Si ρ et α étaient constants et caractéristiques d'un métal, on aurait obtenu, à la place des droites de la figure 4, des

droites passant par l'origine. Ces résultats nous montrent immédiatement que ρ et α sont profondément modifiées quand l'épaisseur ε tend vers o.

Nous allons essayer d'interpréter les formules obtenues que représentent les droites de la figure 4.

Remarquons d'abord que ces droites rencontrent l'axe des ε en des points très voisins dont les abscisses sont $25^{\mu\mu},75$, $25^{\mu\mu}$, $22^{\mu\mu}$ et $23^{\mu\mu}$. En tenant compte des erreurs possibles d'expériences, il me semble que l'on peut admettre *un point unique* A *de concordance* dont l'abscisse sera $25^{\mu\mu}$. Pour les mêmes raisons on admettra la *même épaisseur critique* $50^{\mu\mu}$ au-dessous de laquelle les formules simples obtenues ne sont plus applicables. Nous retrouvons donc par un nouveau procédé la même épaisseur critique que d'autres expérimentateurs (¹) ont observée pour des corps différents et avec des méthodes diverses (eau de savon, iodure d'argent, sulfure d'argent, collodion, argent). *Il me paraît alors bien démontré que l'épaisseur critique a la même valeur pour tous les corps.*

Supposons que ε_1 désigne l'abscisse du point de concordance A. Soit en outre ε l'épaisseur totale d'une lame mince métallique; nous pouvons écrire

$$C = A(\varepsilon - \varepsilon_1) \qquad \text{(conductibilité électrique).} \tag{18}$$

$$y = \frac{\varepsilon}{\alpha} = B(\varepsilon - \varepsilon_1) \qquad \text{(effet Hall).} \tag{19}$$

A et B sont des constantes caractéristiques du métal, et l'on a

$$2\varepsilon_1 = 50^{\mu\mu} = \text{épaisseur critique.}$$

ε_1 a la même valeur pour tous les corps.

L'interprétation des équations (18) et (19) est facile

(¹) REINOLD et RUCKER, *Phil. Trans.;* 1877 à 1893. — QUINCKE, *Pogg. Annalen;* 1869. — VINCENT, *loc. cit.*

avec l'hypothèse des couches de passage ou couches superficielles :

Nous admettons qu'une couche métallique mince dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique se compose d'une couche centrale homogène à conductibilité spécifique et coefficient de Hall constants, comprise entre deux couches de passage ou couches superficielles à conductibilité C_1 *et coefficient* α_1 *constants et différents des mêmes grandeurs de la couche centrale. Ces couches de passage sont identiques et ont même épaisseur*, $25^{\mu\mu}$.

On remarquera que j'ai ajouté à l'hypothèse habituelle l'identité des couches de passage.

L'interprétation de l'équation (18) a été faite par Vincent; je n'y reviens pas. Je m'occupe seulement de la formule (19).

Soit ε_2 l'épaisseur de la couche centrale homogène

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_1;$$

γ étant la conductibilité d'une aire carrée de $1^{\mu\mu}$ d'épaisseur, découpée dans la couche centrale homogène, on a, pour la conductibilité de cette couche,

$$C_2 = \gamma\varepsilon_2,$$

et la conductibilité C d'une aire carrée découpée dans la couche entière est

$$C = 2C_1 + \gamma\varepsilon_2$$

ou

$$C = 2C_1 - \gamma\varepsilon_1 + \gamma(\varepsilon - \varepsilon_1).$$

Si nous comparons cette dernière équation à la formule (18), il vient

$$(20) \qquad C = \gamma(\varepsilon - \varepsilon_1),$$

$$(21) \qquad 2C_1 = \gamma\varepsilon_1.$$

Reprenons l'équation (11) et étendons-la à 3 lames superposées, dont les *deux extrêmes sont identiques;* elle

s'écrit

$$\frac{E}{HI} = \frac{2A_1^2}{y_1} + \frac{A_2^2}{y_2}. \quad (22)$$

Pour appliquer la formule (22) à la couche mince formée d'une couche centrale homogène et de deux couches de passage, il suffit de poser

$$A_1 = \frac{C_1}{C}, \qquad A_2 = \frac{C_2}{C};$$

alors

$$y_1 = \frac{\varepsilon_1}{\alpha_1}, \qquad y_2 = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2}.$$

On écrit en outre

$$y = \frac{HI}{E}.$$

Il vient

$$\frac{C^2}{y} = \frac{2C_1^2}{y_1} + \frac{C_2^2}{y_2}. \quad (23)$$

La formule (23) relie y que fournit l'observation à C_1, y_1, C_2, y_2 des couches de passage et de la couche centrale homogène.

En tenant compte des équations (20) et (21) et des valeurs de y_1 et y_2, on a

$$y = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{\left(\frac{\alpha_1}{2} - \alpha_2\right)\varepsilon_1 + \alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_1)};$$

α_2 est le coefficient de Hall de la couche centrale homogène; c'est celui des lames très épaisses, et sa valeur est déduite de (19), où $\varepsilon = \infty$.

α_1 est déduit de la même formule où l'on pose

$$\varepsilon = 2\varepsilon_1;$$

donc

$$\frac{\alpha_1}{2} = \alpha_2.$$

L'équation (23) devient en définitive

$$y = \frac{1}{\alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon_1). \tag{24}$$

La formule (24) est identique à (19); donc celle-ci se trouve, comme (18), interprétée par l'hypothèse indiquée ci-dessus.

CONCLUSIONS.

1. *Couches de passage.* — La réalité des couches superficielles d'un corps me paraît une nouvelle fois démontrée par les expériences qui précèdent. L'interprétation de l'effet Hall permet de dire que *les couches de passage ont même épaisseur et mêmes propriétés pour un corps donné, quels que soient les milieux en contact*. Ceci paraît certain, car, dans les expériences sur l'argent, l'une des couches est au contact du verre, et l'autre de l'air; dans les expériences sur le nickel, les contacts sont assurés par l'argent et l'air, et cependant les résultats quant à ε_1 et l'épaisseur critique sont les mêmes. En substituant à la couche d'air une lame de collodion, j'ai obtenu pour l'effet Hall les mêmes résultats après 1 heure, 5 heures et 15 heures de contact.

La loi générale s'énonce alors :

Tous les corps ont des couches superficielles de même épaisseur, $25^{\mu\mu}$, et par suite même rayon d'activité moléculaire.

2. *Formule véritable de l'effet Hall.* — Dans l'équation (24) remplaçons y par $\frac{\varepsilon}{\alpha}$; nous aurons

$$\frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon_1);$$

d'où

$$\alpha = \frac{\alpha_2 \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}. \tag{25}$$

Le coefficient α dépend alors de l'épaisseur ε et par suite ne *peut caractériser un métal*. Il apparaît bien que la formule (1) n'exprime pas complètement les lois de l'effet Hall. Il y a lieu d'en chercher une autre qui contienne un coefficient véritablement constant jusqu'à la limite de constitution des corps.

D'après l'équation (20), on a

$$C = \frac{\varepsilon}{\rho} = \gamma(\varepsilon - \varepsilon_1);$$

donc

$$\rho = \frac{\varepsilon}{\gamma(\varepsilon - \varepsilon_1)}. \tag{26}$$

Comparons (25) et (26); il vient

$$\frac{\alpha}{\rho} = \gamma\alpha_2;$$

$\frac{\alpha}{\rho}$ est précisément le coefficient de la formule (2).

Il est constant et indépendant de l'épaisseur, car γ et α_2 sont des constantes de la couche centrale homogène de la lame. Il est donc caractéristique du métal, et la formule (2) représente *seule* les lois du phénomène.

L'importance de cette formule me paraît considérable, car elle ne contient, avec le champ H, que la chute de potentiel du courant primaire. On peut prévoir alors qu'un effet Hall pourra se produire toutes les fois que, dans un conducteur aimanté, existera une chute de potentiel sans qu'un courant électrique soit nécessaire. J'ai indiqué un tel exemple dans l'étude des phénomènes thermomagnétiques [1], où j'ai montré que les surfaces équipotentielles échelonnées dans un corps par une chute de température donnent, dans le champ magnétique, l'effet transversal de Nernst.

---

[1] MOREAU, *loc. cit.*

NOTE.

J'ai dit, au début de la deuxième Partie, que je n'avais pu étudier l'effet Hall des lames minces de fer déposées sur argent, parce qu'il était opposé à celui de l'argent, et la mesure de la force électromotrice latérale résultante trop délicate. J'ai néanmoins préparé quelques dépôts par électrolyse d'une solution de 20^g d'oxalate ammoniacal de fer pour 1^l d'eau. Avec un courant ne dépassant pas $\frac{1}{10}$ de milliampère par centimètre carré, on obtient des lames adhérentes, brillantes et assez bien définies. Elles sont plus difficiles à préparer que celles de nickel, car elles se présentent très souvent à l'état pulvérulent. La mesure de la conductibilité électrique ([1]), et l'épaisseur des meilleures m'ont conduit à la formule

$$C = \frac{\varepsilon}{\rho} = 0,00454(\varepsilon - 26^{\mu\mu}).$$

Elle est analogue à celles de l'argent et du nickel. Son interprétation par les couches de passage est valable, et l'épaisseur de chacune d'elles est $26^{\mu\mu}$, c'est-à-dire pratiquement $25^{\mu\mu}$.

RECHERCHES SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES. — I. SYNTHÈSE D'ACÉTONES A FONCTION ACÉTYLÉNIQUE. NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE DICÉTONES β. DÉDOUBLEMENT DES ACÉTONES ACÉTYLÉNIQUES PAR LES ALCALIS;

Par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

Entre les diverses classes de carbures d'hydrogène, la physionomie la plus singulière nous est offerte par celle des carbures acétyléniques, que caractérise schématiquement l'existence d'une triple liaison entre deux atomes de carbone. Tous s'isomérisent, se polymérisent, se saturent, se réduisent, s'oxydent, s'hydratent avec une extrême facilité; certains donnent de véritables sels métalliques, d'où l'on peut les régénérer intacts à la façon

([1]) Les méthodes suivies sont identiques à celles du nickel.

des acides ordinaires. De tels corps doivent, *a priori*, être précieux pour la synthèse organique, toujours favorisée par l'activité des molécules mises en œuvre. Un grave obstacle se présente immédiatement : la préparation de ces carbures en quantité un peu notable, opération dont tout le monde connaît les réelles difficultés expérimentales, sans parler des pertes de temps et des frais souvent élevés auxquels il faut avant tout être résolu. En second lieu, la grande sensibilité des carbures acétyléniques vis-à-vis de la plupart des réactifs imprime à ces substances un caractère de fragilité qu'il importe d'avoir sans cesse présent à l'esprit, sous peine de perdre parfois en un instant le résultat de longues et pénibles expériences. Après bien des déboires, nous sommes parvenus, comme la suite le montrera, à surmonter en partie ces écueils d'ordre divers.

Dès nos premiers essais, nous avons vu tout le parti que l'on pourrait tirer, d'une façon générale, de l'emploi des dérivés sodés des carbures acétyléniques. Ces matières possèdent une aptitude à réagir véritablement surprenante. C'est ainsi que le simple contact de l'eau les attaque instantanément, en régénérant le carbure, avec mise en liberté de soude caustique; de même, ils fixent aisément l'anhydride carbonique sec, en donnant les sels de sodium d'acides à fonction acétylénique. Ces deux réactions sont classiques, et nous ne faisons que les rappeler pour mémoire.

D'après nos observations, bien d'autres corps réagissent sur les carbures acétyléniques sodés ; notamment l'anhydride sulfureux, le cyanogène, le bromure de cyanogène, les éthers chlorocarboniques, les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides, les aldéhydes, les acétones, etc. L'étude de ces différentes réactions est poursuivie par nous d'une façon méthodique.

Nos recherches s'étendent à divers carbures acétylé-

niques. Deux d'entre eux, choisis intentionnellement l'un dans la série grasse, et l'autre dans la série aromatique, ont plus particulièrement fixé notre attention : ce sont l'œnanthylidène (heptine I) et le phénylacétylène.

Parlons, avant toutes choses, de leur préparation :

OEnanthylidène $CH^3 - (CH^2)^4 - C \equiv CH$. — Le carbure qui a servi à nos expériences a été préparé en traitant le chlorure d'œnanthylidène

$$CH^3 - (CH^2)^4 - CH^2 - CHCl^2$$

par la potasse, suivant l'élégante méthode de M. Desgrez [1]. Après une série de rectifications, la portion la plus abondante passe à la distillation entre 100° et 106°, alors que le produit régénéré de sa combinaison cuprique, c'est-à-dire sensiblement pur, distille à 101°-102°. Nous n'avons pas effectué cette dernière purification, d'ailleurs superflue pour nos expériences, à cause des grandes pertes de carbure qu'elle occasionne toujours.

Le dérivé sodé s'obtient sans difficulté. On introduit le sodium finement pulvérisé (1^{at}) dans de l'œnanthylidène (1^{mol}) bien sec et dilué dans cinq fois son poids d'éther absolu [2]. La réaction se déclare spontanément au bout de quelques minutes, et l'éther entre en ébullition, qu'on entretient en chauffant directement à reflux pendant 2 heures; chaque grain de sodium se recouvre peu à peu d'une croûte blanche de dérivé sodé qui va en s'épaississant de plus en plus. La réaction n'est d'ailleurs jamais complète; une partie du sodium reste

---

(1) *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 19; 1894.

(2) L'éther du commerce renferme, en général, des quantités non négligeables d'acétaldéhyde; or, ce composé, comme tous les aldéhydes, attaque les carbures acétyléniques sodés. Aussi est-il utile, quand on veut obtenir de l'éther absolu destiné à nos réactions, de l'agiter avant toutes choses, avec une solution aqueuse de permanganate de potasse aussi longtemps que celle-ci se décolore.

intacte au centre de chaque grain de poudre blanche, et l'on retrouve toujours de l'œnanthylidène en solution dans l'éther; il est vraisemblable que l'hydrogène déplacé par le sodium se fixe, au moins partiellement, sur l'œnanthylidène; pour obtenir le dérivé sodé complètement exempt de sodium, ce qui est presque toujours inutile, il faudrait employer un excès notable de carbure et prolonger très longtemps l'ébullition à reflux.

On emploie, pour les réactions, le dérivé sodé brut en suspension dans l'éther.

Phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv CH$. — Nous avons éprouvé de grandes difficultés quand nous avons voulu préparer des quantités un peu notables de phénylacétylène, et il nous a fallu expérimenter tour à tour les différents modes d'obtention de ce composé qui avaient été indiqués par les auteurs.

a. Celui qui nous a retenu le plus longtemps, à cause de son apparente simplicité, a été proposé en 1876 par Morgan (1) et étudié depuis en détail par M. Peratoner (2). Il consiste, en principe, à soustraire deux molécules d'acide chlorhydrique au dichlorure $C^6H^5-CCl^2-CH^3$, qui provient de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétophénone $C^6H^5-CO-CH^3$, en faisant passer sa vapeur sur de la chaux sodée chauffée au rouge naissant. Ce procédé, qui a été essayé par nous avec grand soin et en variant le plus possible les conditions d'expérience (proportions de substances réagissantes, vitesse du passage de la vapeur, température de la réaction, substitution de la chaux vive à la chaux sodée), nous a toujours donné de très mauvais rendements, et encore le carbure obtenu se trouvait-il loin de l'état de pureté. Aussi, à moins que son auteur n'ait oublié de nous dévoiler quelque tour de main

(1) *Jahresberichte*, p. 398; 1876.
(2) *Gazz. Chim. ital.*, 2e série, t. XXII, p. 67.

expérimental dont il userait, et auquel il devrait sans doute les bons rendements qu'il annonce, nous considérons cette méthode comme absolument inutilisable.

b. Dans la réaction de Glaser ([1]), rendue relativement pratique par Hollemann ([2]), on décompose l'acide phénylpropiolique $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2H$ par la chaleur; le phénylacétylène ainsi obtenu est pur. Mais l'acide phénylpropiolique, qu'on prépare en traitant le bibromure de cinnamate d'éthyle $C^6H^5 - CHBr - CHBr - CO^2C^2H^5$ par la potasse alcoolique ([3]), est difficile à obtenir en grande quantité dans un état de pureté suffisante, ainsi que nous nous en sommes directement rendu compte.

c. M. Nef ([4]) a fait connaître récemment une intéressante méthode, dans laquelle la matière première, comme dans le procédé Glaser-Hollemann, est aussi l'acide cinnamique. On chauffe le bibromure

$$C^6H^5 - CHBr - CHBr - CO^2H$$

avec du carbonate de soude en solution aqueuse; il y a élimination d'anhydride carbonique, formation de bromure de sodium, et production de styrolène bromé

$$C^6H^5 - CH = CHBr;$$

celui-ci, traité à chaud par son poids de potasse en présence d'une proportion un peu moindre d'alcool absolu, perd les éléments de l'acide bromhydrique, et il reste du phénylacétylène. 740^g d'acide cinnamique nous ont fourni ainsi 1540^g de bibromure, 595^g de styrolène monobromé et 144^g de phénylacétylène passant à 139°-145° (rendement, 37 pour 100). Ce rendement est très satisfaisant.

([1]) *Liebig's Ann.*, t. CLIV, p. 155.
([2]) *Berichte*, t. XX, p. 3081.
([3]) PERKIN, *Chem. Soc.*, t. XLV, p. 172.
([4]) *Loc. cit.*

Nous devons dire que les résultats d'une deuxième expérience ont été aussi mauvais que ceux de la première étaient bons : fait encore inexplicable pour nous, le traitement du styrolène bromé par la potasse, dernière phase de la préparation, ne nous a fourni qu'une proportion insignifiante de phénylacétylène.

d. Nous avons été conduits ainsi à chercher un procédé qui nous permît d'obtenir à coup sûr une quantité quelconque de phénylacétylène. Nous y sommes parvenus en traitant par la potasse alcoolique le bibromure de styrolène $C^6H^5 - CHBr - CH^2Br$, réaction qui a déjà été étudiée par plusieurs auteurs [1].

La matière première est l'éthylbenzène

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^3,$$

qu'on prépare facilement en faisant réagir le bromure d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. On fait tomber goutte à goutte, sur 106^g (1^{mol}) de ce corps, maintenu en ébullition au bain d'huile dans un ballon à reflux, 320^g (2^{mol}) de brome sec ; il se dégage très régulièrement de l'acide bromhydrique (2^{mol}), que l'on condense dans de l'eau. Le contenu du ballon se solidifie par refroidissement; il est alors presque entièrement blanc, et fond vers 63° (le bibromure $C^6H^5 - CHBr - CH^2Br$ pur doit fondre à 75°). 1090^g d'éthylbenzène ont donné 2560^g de bromure de styrolène brut (théorie, 2647^g). On emploie directement ce produit sans autre purification.

A une solution bouillante, maintenue à reflux, de 100^g de bromure de styrolène dans 100^g d'alcool à 95°, on ajoute peu à peu, au moyen d'une ampoule à robinet et en agi-

---

(1) Glaser, *loc. cit.*, Friedel et Balsohn, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 55. Hollemann, *Berichte*, t. XX, p. 3081. Desgrez, *Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Paris;* 1894.

tant fréquemment, une solution de 65^g de potasse préalablement fondue (4 fois la quantité théorique), dans 3 fois son poids d'alcool à 95°. Une réaction énergique se déclare immédiatement; après addition de la totalité de la potasse, on continue à chauffer à reflux encore une demi-heure. Le tout est ensuite versé dans 3 ou 4 fois son volume d'eau, qui dissout le bromure alcalin formé, et épuisé 2 fois à l'éther; on sèche la solution éthérée et l'on évapore l'éther. 2560^g de bromure de styrolène, traités ainsi par portions de 100^g, ont fourni 1195^g d'une huile brune; 465^g de celle-ci distillent avant la température de 72° sous 12^{mm}, et cette portion, rectifiée à la pression ordinaire dans un tube Le Bel-Henninger à cinq boules, fournit directement 258^g de phénylacétylène passant à 140°-146°.

Les résidus, qui pèsent 937^g, sont considérés comme du styrolène monobromé. On les chauffe pendant 6 heures à reflux avec 852^g (3^{mol}) de potasse dissoute dans 3 fois son poids d'alcool. La liqueur, après avoir été étendue d'eau, est épuisée à l'éther; on sèche la couche éthérée, on évapore l'éther, et l'on fractionne le résidu comme précédemment, dans le vide d'abord, à la pression ordinaire ensuite. Ce deuxième traitement donne 198^g de phénylacétylène distillant à 140°-146°.

Les nouveaux résidus pèsent 424^g. En les considérant encore comme du styrolène monobromé, on les traite de même par 387^g de potasse (3^{mol}) en solution dans 3 fois leur poids d'alcool. Ce troisième traitement, qu'on termine comme les deux premiers, fournit 58^g de phénylacétylène 140°-146°.

Enfin, le troisième résidu, qui pèse 287^g, peut encore fournir du phénylacétylène, mais seulement en très petite quantité; nous avons reconnu qu'il n'y a pas avantage à le traiter.

En définitive, 1090g d'éthylbenzène ont donné 514g (théorie, 1048g) de phénylacétylène distillant à 140°-146°. Les rendements sont de 49 pour 100 de la théorie.

Quant au phénylacétylène sodé, on l'obtient facilement en introduisant la quantité théorique de sodium en poudre dans une solution éthérée (éther absolu) de phénylacétylène au cinquième. La réaction se déclare presque aussitôt et l'éther entre en ébullition; elle s'achève d'elle-même et sans qu'il soit utile de chauffer; la bouillie de phénylacétylène sodé est blanche, homogène et sans métal libre en proportion appréciable; c'est elle que l'on emploie dans les réactions.

Dans ce premier Mémoire, nous exposerons successivement l'action des chlorures d'acides sur les dérivés sodés de l'œnanthylidène et du phénylacétylène, l'hydratation par l'acide sulfurique des acétones acétyléniques ainsi obtenus, et leur dédoublement sous l'action des alcalis.

Les recherches qui font l'objet du présent Mémoire étaient en cours d'exécution (1) lorsque parurent les importants travaux de M. Nef sur le phénylacétylène (2). Nos expériences confirment, en ce qu'elles ont d'essentiel, celles du savant américain, relativement aux acétones phénylacétyléniques ainsi qu'aux dicétones β qui en dérivent par hydratation; ce qui nous permettra d'être bref sur ces points particuliers.

I. — Action des chlorures d'acides sur les carbures acétyléniques sodés. Acétones a fonction acétylénique.

Les chlorures d'acides réagissent sur les carbures acé-

---

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Soc. Chim.*, Paris; séance du 8 décembre 1899.

(2) *Chem. Cent. Blatt*, novembre 1899 (Résumé d'un article paru aux *Lieb. Ann.*).

tyléniques sodés d'après l'équation suivante :

$$R - C \equiv CNa + Cl - CO - R' = NaCL + R - C \equiv C - CO - R'$$

a. Acétylœnanthylidène : CH^3-$(CH^2)^4$-$C \equiv C$-CO-CH^3. — On ajoute peu à peu, à 15g,7 de chlorure d'acétyle $CH^3 - COCl$, récemment rectifié et étendu de 75g d'éther absolu, une bouillie d'œnanthylidène sodé, provenant de l'action de 4g,6 de sodium sur 19g,20 d'œnanthylidène bien sec et dilué dans 100g d'éther absolu. L'action est vive; le ballon dans lequel on fait la réaction est surmonté d'un appareil à reflux et plonge au besoin dans de l'eau glacée; on abandonne finalement à la température ordinaire le mélange, qui se colore en brun. Après 5 ou 6 heures, pendant lesquelles on a eu soin d'agiter de temps en temps le ballon, on verse lentement le tout dans un excès d'eau, on sépare par décantation la couche éthérée, on la lave avec une solution de bicarbonate de soude, on la sèche sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther par distillation au bain-marie et l'on rectifie trois fois le résidu dans le vide. On isole ainsi, entre 91° et 95° sous 18mm, 4g à 5g d'un liquide incolore répondant, d'après l'analyse élémentaire, à la formule brute $C^9H^{14}O$, qui est celle de l'acétylœnanthylidène.

Analyse. — [Substance 0,1470; C, 77,4 (calculé, 78,3); H, 10,2 (calculé, 10,1).]

La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 42,5, le chiffre théorique étant 41,6 (1).

---

(1) Nous devons dire que la substance renferme de petites quantités de chlore (0,6 pour 100) qu'il nous a été impossible d'éliminer sans détruire le produit lui-même; cela explique l'écart un peu fort, pour le carbone de l'analyse et la réfraction moléculaire, entre les chiffres théoriques et les chiffres trouvés.

Ajoutons qu'il faut avoir soin, sous peine de diminuer notablement les rendements, d'ajouter la bouillie d'œnanthylidène sodé au chlorure d'acétyle, en évitant de faire l'opération inverse; l'acétylœnanthylidène,

L'anhydride acétique réagit aussi très énergiquement sur le carbure sodé; divers produits accessoires prennent naissance en même temps que l'acétylœnanthylidène, qui est, par suite, difficile à isoler dans un état de pureté suffisante.

L'acétylœnanthylidène est un liquide incolore, à odeur âcre. Il a pour densité 0,8819 à 0°, et 0,8642 à 24°; son indice de réfraction à 24° est 1,4453.

Sa constitution chimique, étant donné son mode de formation, doit être *a priori* représentée par la formule $CH^3 - (CH^2)^4 - C \equiv C - CO - CH^3$.

Toutefois, les transpositions moléculaires étant chose fréquente chez les composés acétyléniques, il n'était pas superflu de contrôler cette formule, ainsi que celle des autres acétones acétyléniques, par des réactions probantes. C'est cette idée qui nous a conduits à tenter la fixation de 1^{mol} d'eau sur les acétones acétyléniques, afin de les transformer en dicétones β correspondantes (*voir* plus loin).

b. Benzoylœnanthylidène

$$CH^3 - (CH^2)^4 - C \equiv C - CO - C^6H^5.$$

On ajoute peu à peu, à 28^g de chlorure de benzoyle étendu de 75^g d'éther absolu et contenu dans un ballon entouré d'eau froide, une bouillie d'œnanthylidène sodée préparée avec 4^g,6 de sodium et 19^g,2 d'œnanthylidène dilué dans 100^g d'éther anhydre. Le mélange s'échauffe; après l'avoir laissé à la température du laboratoire pendant 6 heures, on le chauffe 1 heure à reflux, et on le verse, après refroidissement, dans un excès d'eau. Le tout

---

en effet, réagirait en partie sur l'œnanthylidène sodé au fur et à mesure de sa production, en donnant des produits de condensation, et la proportion des matières goudronneuses qui se forment malgré tout serait augmentée.

est aussitôt agité avec de l'éther ; on sépare par décantation la couche éthérée, et l'on évapore l'éther. Le résidu huileux contient une forte proportion de chlorure de benzoyle qui n'a pas réagi. Pour éliminer ce dernier, on laisse en contact cette huile, en agitant fréquemment, avec 50^{cm^3} de solution aqueuse de soude caustique au dixième; au bout de 12 heures, on décante la liqueur alcaline, et sur l'huile ainsi débarrassée d'une partie du chlorure de benzoyle on recommence le même traitement à la soude (deux ou trois traitements suffisent en général) jusqu'à ce qu'un excès d'acide chlorhydrique ajouté à la solution alcaline n'en précipite plus d'acide benzoïque. Finalement, le produit, mis de nouveau en solution dans l'éther, est lavé à l'eau, séché et distillé. Par rectification, on isole environ 12^g d'un liquide passant à 177°-179° sous 19^{mm} et se solidifiant quand on le refroidit à — 23°, pour fondre ensuite, par échauffement lent, vers — 5°.

Ce produit est du benzoylœnanthylidène souillé d'une petite quantité d'un composé chloré (2,5 pour 100 de chlore à l'analyse) que par aucun traitement nous n'avons pu réussir à éliminer. Une combustion, effectuée avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, a fourni les résultats suivants :

Analyse. — [Substance, 0,2341; H 8,1 (calculé, 8); C 81,1 (calculé, 84).]

La présence de la même impureté explique pourquoi nous avons trouvé, pour la réfraction moléculaire, le chiffre 63,2 au lieu du nombre théorique 61,3; on sait, en effet, que les réfractions atomiques des halogènes sont notablement supérieures à celles des autres éléments.

Le produit, à la température de 22°, a pour densité 0,983, et pour indice de réfraction 1,5336.

c. *Acétylphénylacétylène*

$$C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3.$$

Nous avons préparé l'acétylphénylacétylène en suivant la même méthode que pour l'acétylœnanthylidène. Trois rectifications successives du produit nous ont fourni un liquide à odeur très piquante, qui distille à 115°-117° ($H = 14^{mm}$).

d. Benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$. — Le procédé qui nous a servi à obtenir le benzoylœnanthylidène a été employé identiquement pour préparer le benzoylphénylacétylène. Il faut avoir soin de répéter les lavages à la soude caustique étendue aussi longtemps que de l'acide benzoïque entre en solution; on élimine ainsi le chlorure de benzoyle qui n'a pas réagi, et qui gênerait ensuite la purification du produit. Par rectification, on recueille entre 195° et 200° sous 13^{mm} une huile légèrement jaunâtre, qui se prend spontanément au bout de quelque temps, et immédiatement quand on la refroidit au moyen du chlorure de méthyle, en masses solides, compactes, cassantes, formées de cristaux blanc jaunâtre. Une seule cristallisation dans la ligroïne (point d'ébull., 30°-60°) fournit le produit pur; ce sont des feuillets ou tables blanches, légères, fusibles à 48°.

M. Nef ne parle pas du lavage à la soude du produit brut de la réaction; nous n'avons pourtant réussi que grâce à cet artifice à isoler facilement le benzoylphénylacétylène pur.

II. — Hydratation des acétones acétyléniques par l'acide sulfurique; synthèse de dicétones β.

Les acétones acétyléniques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré; si, après quelque temps de contact variable avec chaque acétone, on verse la solution dans l'eau, on obtient une dicétone β qui résulte de la fixation

d'une molécule d'eau sur l'acétone acétylénique

$$R - C \equiv C - CO - R' + H^2O = R - CO - CH^2 - CO - R'.$$

a. Hydratation de l'acétylœnanthylidène. Acétylcaproylméthane $CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CO-CH^3$. — Nous sommes parvenus, après quelques tâtonnements, à hydrater régulièrement l'acétylœnanthylidène. L'hydratation a été faite au moyen de l'acide sulfurique employé en grand excès: elle est lente et n'exige pas moins de quinze heures à la température du laboratoire pour être complète. On verse goutte à goutte et en agitant sans cesse 4^g d'acétylœnanthylidène dans 10$^{cm^3}$ d'acide sulfurique; la liqueur jaunit et s'échauffe; on plonge dans de l'eau froide le vase à réaction, et on l'abandonne ensuite à la température ambiante pendant 15 heures. On verse alors lentement le mélange, qui est jaune brun, sur de la glace pilée, et l'on épuise aussitôt le tout à l'éther; on lave à l'eau la couche éthérée, on la sèche et l'on distille. On recueille, entre 105° et 107° sous 22^{mm}, 3^g d'un liquide qui répond, d'après l'analyse, à la formule brute $C^9H^{16}O^2$ [1].

Analyse. — [Subst. 0,3045; 0,1963; H 10,6; 10,2; C 69,1; 69,2 (calculé H 10,2; C 69,2).]

Le corps est soluble dans la soude caustique étendue, fournit en solution alcoolique une belle coloration rouge avec le chlorure ferrique, et donne, avec l'acétate de cuivre en solution aqueuse, un sel bleu soluble dans le chloroforme. Ces trois réactions appartiennent aux dicé-

---

(1) Si l'on ne laisse l'acétylœnanthylidène en contact avec l'acide sulfurique que pendant 2 heures, on obtient 3^g,50 d'un liquide distillant entre 100° et 103° sous 25^{mm}, et qui n'est autre que l'acétylœnanthylidène lui-même [Subst. 0,2455; H 10,5 (calculé 10,1); C 77,4 (calculé 78,3)].

Toutefois, le produit en solution alcoolique se colore faiblement en rouge par le chlorure ferrique, ce qui prouve qu'il s'est fait une trace de dicétone β.

tones β; la nouvelle dicétone β est donc l'acétylcaproylméthane $CH^3 - (CH^2)^4 - CO - CH^2 - CO - CH^3$. Le dédoublement par les alcalis, autre réaction caractéristique des dicétones β, s'effectue également. Nous en parlerons plus loin, quand nous étudierons l'action des alcalis sur les acétones acétyléniques.

L'acétylcaproylméthane est un liquide incolore, à odeur faible, mais très persistante; il se congèle quand on le refroidit à — 23°, et fond ensuite par échauffement spontané à — 18°. Sa densité à 0° est 0,9378.

b. Hydratation du benzoylœnanthylidène. Benzoylcaproylméthane $C^5H^{11} - CO - CH^2 - CO - C^6H^5$. — On verse lentement, en refroidissant modérément, 5g de benzoylœnanthylidène, dans 20cm³ d'acide sulfurique concentré, et l'on abandonne la liqueur, qui est jaune brun, à la température du laboratoire pendant 15 heures. On verse alors peu à peu le produit de la réaction dans un excès d'eau glacée; on agite le tout avec de l'éther, et la couche éthérée, après décantation, est lavée à l'eau, séchée et évaporée. En rectifiant deux fois le résidu dans le vide, on isole, à 185°-186° sous 18mm, un liquide qui renferme, d'après l'analyse élémentaire, 8 pour 100 d'hydrogène et 79,9 pour 100 de carbone. C'est du benzoylcaproylméthane presque pur; il colore d'ailleurs fortement en rouge le chlorure ferrique en solution alcoolique et forme un sel de cuivre dont la solution chloroformique est bleue, réactions propres aux dicétones β.

Action de la semi-carbazide sur le benzoylœnanthylidène. Phénylamylpyrazol, $C^{14}H^{18}Az^2$ *et hydrazodicarbonamide,* $AzH^2CO - AzH - AzH - COAzH^2$. — En soumettant le benzoylœnanthylidène à l'action de la semicarbazide, nous avons obtenu deux composés azotés bien distincts.

On dissout 2g de benzoylœnanthylidène dans 150cm³

d'alcool à 70°, et l'on ajoute à cette solution $1^g,50$ de chlorhydrate de semi-carbazide et 3^g d'acétate de soude sec. La liqueur, abandonnée à elle-même à la température du laboratoire, est encore claire au bout de 24 heures. Si on la chauffe à reflux, il se dépose peu à peu une poudre cristalline blanche, dont la proportion ne paraît plus augmenter au bout de 15 heures d'ébullition. On recueille ainsi $0^g,36$ de cristaux qui se décomposent avec dégagement gazeux, sans noircir et sans fondre, à la température de 242°; ce sont là les caractères de l'hydrazodicarbonamide $AzH^2CO - AzH - AzH - CO AzH^2$, découverte en 1893 par M. Thiele ([1]). En voici les analyses :

Analyse. — [Subst. 0,1980; H 5,1; C 21,2; Az (subst. 0,1548; 0,1100) 46,5; 46,4 (calculé : H 5,1; C 20,3; Az 47,5).]

Le second composé azoté est resté dans la liqueur mère. Pour l'isoler, on étend celle-ci de trois fois son volume d'eau et l'on épuise à l'éther; on décante la couche éthérée et l'on évapore l'éther, qui abandonne un résidu huileux cristallisant bientôt en masses concaves et arrondies, d'une couleur jaune clair. Le nouveau produit est très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone; on le purifie en le faisant cristalliser dans la ligroïne légère (bouillant au-dessous de 60°), qui le dissout aisément à chaud et l'abandonne ensuite sous la forme de prismes blancs, légèrement jaunâtres, fusibles à 76°. Ce corps ne renferme pas d'oxygène et répond à la formule brute $C^{14}H^{18}Az^2$.

Analyse. — [Subst. 0,1937; 0,2000; H 8,4; 8,5; C 79,0; 78,6; Az (subst. 0,144) 13,5 (calculé : H 8,4; C 78,5; Az 13).]

([1]) *Liebig's Ann.*, t. CCXXX.

fait bizarre et inattendu, on obtient exactement le même composé en faisant réagir sur le benzoylœnanthylidène le sulfate d'hydrazine en présence d'acétate de soude, à l'ébullition et en solution hydroalcoolique, mais sans production, cette fois, d'hydrazodicarbonamide. En outre, il est à remarquer que, si l'on chauffe le produit au bain-marie bouillant, avec un excès de solution aqueuse d'acide sulfurique au cinquième, pendant quelques heures, la liqueur finale n'a aucune action sur le réactif de Fœhling. La substance n'est donc pas l'hydrazone

$$C^5H^{11} - C \equiv C - \underset{\underset{\displaystyle AzH^2,}{|}}{\underset{\displaystyle Az}{\underset{\|}{C}}} - C^6H^5$$

mais le phénylamylpyrazol encore inconnu,

$$\begin{array}{ccc} & CH = & C - C^6H^5 \\ C^5H^{11} - & C & Az \\ & \searrow AzH \swarrow & \end{array}$$

Le phénylamylpyrazol est le premier pyrazol préparé par cette méthode, qui est par conséquent nouvelle, et que nous nous proposons de généraliser dans la suite.

Quant au mode d'action de la semi-carbazide sur le benzoylœnanthylidène, on peut le concevoir de la façon suivante :

1° Il y a d'abord production d'une semi-carbazone

$$C^5H^{11} - C \equiv C - CO - C^6H^5 + AzH^2 - AzH - CO\,AzH^2$$
$$= H^2O + C^5H^{11} - C \equiv C - \underset{\underset{\underset{\displaystyle AzH^2CO - AzH.}{|}}{\displaystyle Az}}{\underset{\|}{C}} - C^6H^5$$

2° La chaîne se ferme ensuite avec élimination d'acide

cyanique $COAzH$ et migration de 1[at] d'hydrogène

$$C^5H^{11}-C\equiv C-\underset{\substack{\| \\ Az \\ | \\ AzH^2CO-AzH}}{C}-C^6H^5 = CO\,AzH + C^5H^{11}-C\overset{CH \;=\; C-C^6H^5}{\underset{AzH}{\diagdown\diagup}}Az.$$

3° Quant à l'acide cyanique, en présence de l'acétate de soude, il donne du cyanate de soude lequel, agissant sur le chlorhydrate de semi-carbazide, forme de l'hydrazodicarbonamide

$$\begin{aligned} &CO\,Az\,Na + HCl - AzH^2 - AzH - CO\,AzH^2 \\ &= NaCl + AzH^2CO - AzH - AzH - CO\,AzH^2. \end{aligned}$$

Cette action de la semi-carbazide sur le benzoylœnanthylidène n'est sans doute pas un fait isolé; nous nous réservons de l'étudier sur d'autres acétones acétyléniques.

c. Hydratation de l'acétylphénylacétylène. Acétylbenzoylméthane $C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3$. — Hydraté par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, l'acétylphénylacétylène fournit aisément, comme l'indique M. Nef, l'acétylbenzoylméthane ou benzoylacétone, composé cristallisé, fusible à 61°, qui possède tous les caractères des dicétones β.

d. Hydratation du benzoylphénlyacétylène. Dibenzoylméthane $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5$. — Ainsi que l'a observé le savant américain, nous avons constaté que le benzylphénylacétylène peut être hydraté au moyen de l'acide sulfurique; il y a formation du dibenzoylméthane, fusible à 81°.

III. — Dédoublement des acétones acétyléniques par les alcalis.

Les acétones acétyléniques sont très sensibles à l'action des alcalis, qui les décomposent rapidement à chaud.

Nous exposerons ce Travail en commençant par l'action des alcalis sur l'acétylphénylacétylène et le benzoylphénylacétylène, qui donnent les résultats les plus simples, et nous terminerons par l'étude de la même action sur l'acétylœnanthylidène et le benzoylœnanthylidène.

1. *Acétylphénylacétylène*

$$C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3.$$

— Dédoublement en acide acétique et phénylacétylène.

La potasse en solution aqueuse paraît sans action sur l'acétylphénylacétylène à la température ordinaire; à l'ébullition, au contraire, l'attaque est rapide.

On chauffe à reflux 5^g d'acétylphénylacétylène en présence de 25^g d'une solution aqueuse de potasse au cinquième. Au bout de 2 heures d'ébullition, la réaction est complète, et une huile légère, à odeur forte et pénétrante, surnage la liqueur aqueuse.

Pour séparer les produits formés, on fait passer dans la masse liquide un courant de vapeur d'eau qui entraîne rapidement la totalité de l'huile. Celle-ci n'est autre que du phénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv CH$. En effet, après dessiccation sur le chlorure de calcium, elle distille presque tout entière entre 140° et 145° (point d'ébullition du phénylacétylène, 142°); traitée par le réactif de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique) employé en excès, elle fournit la proportion sensiblement théorique du composé argentique $C^6H^5 - C \equiv CAg + AgAzO^3$.

La substance ($0^g,73$) a été ajoutée à une solution de nitrate d'argent (4^g) dans de l'alcool à 95° (80^{cm^3}); le précipité blanc, nettement cristallisé, après lavage à l'alcool et dessiccation, pèse $2^g,64$ (théorie, $2^g,71$); le métal a ensuite été dosé à l'état de chlorure dans la combinaison argentique.

Analyse. — [Subst. $1^g,1894$; Ag 56,64 (calculé, 56,9).]

D'autre part, si à la liqueur alcaline on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, et qu'on dirige de nouveau dans la masse un courant de vapeur d'eau, on recueille à la distillation une solution aqueuse pure d'acide acétique $CH^3 - CO^2H$. Pour établir l'identité de cet acide, on neutralise exactement la solution d'acide entraînée par de la potasse pure, et la liqueur neutre est divisée en deux portions; l'une d'elles est évaporée à siccité, le résidu fondu est mélangé intimement avec de l'anhydride arsénieux, et le mélange est calciné avec précaution, ce qui fait apparaître aussitôt d'abondantes fumées blanches possédant l'odeur caractéristique du cacodyle; la seconde portion, après concentration suffisante, est additionnée d'un léger excès d'azotate d'argent en solution aqueuse concentrée, ce qui détermine la précipitation d'un sel possédant, une fois bien desséché à 100°, la teneur en argent de l'acétate d'argent.

Analyse. — [Subst. $0^g,1241$; Ag 64,7 (calculé 64,7).]

Remarquons que si, après la réaction, on titre la liqueur alcaline, on trouve que, pour 1^{mol} d'acétylphénylacétylène, 1^{mol} de potasse a été à peu près exactement neutralisée.

Il suit de là que l'action de la potasse sur l'acétylphénylacétylène a pour effet de dédoubler ce corps, par hydrolyse, en acide acétique et phénylacétylène, conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3}_{\text{Acétylphénylacétylène.}} + KOH = \underbrace{CH^3 - CO^2K}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^5 - C \equiv CH}_{\text{Phénylacétylène.}}$$

Cette réaction très simple peut être rapprochée de la décomposition de la trichloracétone en acide acétique et chloroforme par les alcalis, décomposition qui lui est tout à fait comparable par sa simplicité et sa netteté :

$$\underbrace{Cl^3C - CO - CH^3}_{\text{Trichloracétone.}} + KOH = \underbrace{CH^3 - CO^2K}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{Cl^3CH.}_{\text{Chloroforme.}}$$

Ajoutons que la potasse en solution alcoolique attaque également l'acétylphénylacétylène, et cela même à la température ordinaire, avec échauffement sensible; mais la matière subit une destruction profonde, et il y a production abondante de matières goudronneuses. Il nous a été impossible de caractériser nettement aucune substance dans cette réaction.

2. *Benzoylphénylacétylène*

$$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5.$$

Dédoublement en acide benzoïque et acétophénone. — La potasse aqueuse attaque le benzoylphénylacétylène, mais beaucoup plus lentement que l'acétylphénylacétylène; après 5 ou 6 heures d'ébullition à reflux, une partie notable de la substance mise en œuvre demeure encore intacte, même si l'on a employé un fort excès d'alcali (3^{mol}).

Pour séparer les produits de la réaction, on traite la masse par un courant de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne une huile à odeur aromatique qui ne précipite pas le réactif de Béhal, preuve qu'elle ne renferme pas une proportion appréciable de phénylacétylène; par contre, traitée en solution hydro-alcoolique par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, elle fournit une semi-carbazone cristallisée en beaux feuillets blancs, brillants,

légers, fondant à 196°-197°, et identiques à la semi-carbazone de l'acétophénone

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle Az - AzH = COAzH^2,}{C} - CH^3$$

ainsi que nous nous en sommes assurés en comparant notre semi-carbazone avec celle de l'acétophénone spécialement préparée à cet effet. [Subst. 0,099; Az 24,0 (calculé 23,7).]

Quant à la liqueur alcaline, si on l'acidule, après concentration au bain-marie, par l'acide chlorhydrique, on précipite de l'acide benzoïque $C^6H^5 - CO^2H$ sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 121°.

Nous pouvons dès lors représenter par l'équation suivante le dédoublement, sous l'influence de la potasse en solution aqueuse, du benzoylphénylacétylène en acide benzoïque et acétophénone :

$$\underbrace{C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5}_{\text{Benzoylphénylacétylène.}} + KOH + H^2O$$
$$= \underbrace{C^6H^5 - CO^2K}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^5 - CO - CH^3}_{\text{Acétophénone.}}$$

Cette réaction, assez différente en apparence de l'action de la potasse sur l'acétylphénylacétylène, lui est, au fond, tout à fait analogue. Quand la potasse agit sur l'acétylphénylacétylène, elle a simplement pour effet de dédoubler la molécule par hydrolyse ; dans le cas de benzoylphénylacétylène, le dédoublement est précédé de la fixation de 1^{mol} d'eau sur la substance, avec formation de dibenzoylméthane

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - C^6H^5,$$

dicétone β que l'alcali décompose ensuite normalement

en acide benzoïque et acétophénone :

$$\underbrace{C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5}_{\text{Dibenzoylmétane.}}+KOH$$

$$=\underbrace{C^6H^5-CO-CH^3}_{\text{Acétophénone.}}+\underbrace{C^6H^5-CO^2K}_{\text{Benzoate de potasse.}}$$

Nous devons remarquer que, contrairement à ce qui arrive dans le cas de l'acétylphénylacétylène, la potasse en solution alcoolique dédouble le benzoylphénylacétylène tout aussi nettement que le fait la potasse aqueuse ; elle agit d'ailleurs beaucoup plus rapidement ; au bout de 2 heures, la réaction est complète ; de plus, un titrage acidimétrique de la liqueur alcaline indique que 1^{mol} de potasse a été sensiblement neutralisée. Il est à peine besoin de dire que l'acétophénone et l'acide benzoïque sont les deux mêmes produits de la réaction.

3. *Acétylœnanthylidène*

$$CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CO-CH^3.$$

Dédoublement en acides acétique et caproïque, méthylamylcétone et acétone ordinaire. — On chauffe à reflux $5^g,6$ d'acétylœnanthylidène (1^{mol}) avec $4^g,6$ de potasse (1^{mol}) dissoute dans dix fois son poids d'eau ; au bout de 6 heures, on arrête l'ébullition ; il reste à séparer les produits de la réaction.

A. *a*). *Méthylamylcétone* $C^5H^{11}-CO-CH^3$. — On fait d'abord passer dans la liqueur, devenue jaunâtre, un courant de vapeur d'eau qui entraîne, au début, une huile légère douée d'une odeur fine et agréable de bonbons anglais.

Cette huile, décantée et séchée, distille presque tout entière sous la pression normale entre 148° et 152°. La

portion 150°-151° répond, d'après l'analyse, à la formule brute $C^9H^{14}O$.

Analyse. — [Subst. 0,1858; H 12,8 (calculé 12,3); C 73,9 (calculé 73,6).]

Une étude comparative a montré que le corps est identique à la méthylamylcétone $C^5H^{11} - CO - CH^3$. Nous avons préparé directement celle-ci en hydratant l'œnanthylidène $C^5H^{11} - C \equiv CH$. A cet effet, on verse peu à peu le carbure (10^g) dans de l'acide sulfurique (30^{cm^3}) refroidi par un mélange de glace et de sel), en agitant constamment. La liqueur, jaune au début, se fonce peu à peu pour devenir finalement rougeâtre. Au bout de 10 minutes environ, on la verse lentement sur de la glace pilée, et l'on agite aussitôt le tout avec de l'éther. La couche éthérée est décantée, lavée successivement au carbonate de soude et à l'eau pure, séchée sur le chlorure de calcium et distillée. On recueille, entre 148° et 151°, 6^g de méthylamylcétone à odeur franche de bonbons anglais.

Nous avons préparé son oxime, encore inconnue, en chauffant la substance en solution hydro-alcoolique avec un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de soude; après 4 heures d'ébullition à reflux, la liqueur, d'abord étendue d'un excès d'eau, est épuisée à l'éther, et la couche éthérée est séchée sur le chlorure de calcium et distillée. L'oxime :

$$\begin{array}{c} C^5H^{11} - C - CH^3 \\ \Vert \\ AzOH^1 \end{array}$$

distille à 111° sous 21^{mm}.

Analyse. — [Subst. 0,2278; H 11,5 (calculé, 11,6); C 65,7 (calculé 65,1).

La semi-carbazone

$$\begin{array}{l} C^5H^{11} - C - CH^3 \\ \qquad\quad \Vert \\ \qquad\quad Az - AzH - CO\,AzH^2 \end{array}$$

a de même été préparée. On abandonne pendant 24 heures, à froid, une solution hydro-alcoolique (50^{cm^3}) de méthylamylcétone ($1^g,07$), chlorhydrate de semi-carbazide ($1^g,20$), acétate de soude sec ($1^g,20$); il se dépose lentement des lamelles blanches, légères, brillantes, fondant, après cristallisation, dans l'alcool à 60°, à 121°-123°. Il est à remarquer que cette semi-carbazone est facilement dédoublable; quand on la dissout à l'ébullition dans l'alcool aqueux pour la purifier par cristallisation, la liqueur sent nettement la méthylamylcétone, et est d'ailleurs parsemée de fines gouttelettes huileuses. Les analyses concordent avec la formule $C^8H^{17}Az^3O$.

Analyse. — [Subst. 0,2308; H 9,9 (calculé 9,9); C 55,7 (calculé 56,1); A (subst. 0,0998) 24,7 (calculé 24,5).]

Nous avons trouvé une identité complète entre la semi-carbazone de la méthylamylcétone provenant de l'hydratation de l'œnanthylidène, et celle que fournit l'huile à odeur de bonbons anglais distillant à 148°-152° qui prend naissance dans notre réaction. Comme les deux acétones ont, d'autre part, la même formule brute, elles sont parfaitement identiques.

b). *Acétone ordinaire* $CH^3-CO-CH^3$. — La couche aqueuse distillée, séparée de la méthylamylcétone, sent encore fortement les bonbons anglais. Si on en distille le tiers environ, le résidu, qui a perdu toute odeur de bonbons anglais, est complètement exempt de méthylamylcétone. Nous y avons caractérisé l'acétone ordinaire par l'apparition immédiate et très nette d'un précipité d'iodoforme sous l'action successive de l'iode et de la soude caustique.

B. *a*). *Acide caproïque* $C^5H^{11}-CO^2H$. — La liqueur alcaline, résidu de l'entraînement par la vapeur d'eau des deux acétones que nous venons de mettre en évidence,

contient de l'acide caproïque et de l'acide acétique. Pour le démontrer, on acidule par l'acide sulfurique, et l'on distille tant que la liqueur qui passe rougit le tournesol, en recueillant à part le premier quart. Cette portion, d'aspect trouble, renferme, sous forme d'une huile légère surnageant le liquide aqueux, presque tout l'acide caproïque, immédiatement reconnaissable à sa forte odeur si désagréable de rance. On l'agite avec de l'éther, on décante la couche éthérée, et l'on évapore l'éther; le résidu, traité par l'acétate de zinc en solution aqueuse concentrée, fournit aussitôt un abondant précipité blanc, cristallin, caractéristique. Dans ce précipité lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à 100°, on a dosé le zinc à l'état d'oxyde, après précipitation à l'état de carbonate.

Analyse. — [Subst. 0,4579; Zn 22,6 (calculé $Zn\left\langle\begin{matrix}C^6H^{11}O^2\\C^6H^{11}O^2\end{matrix}\right.$ 22,0).]

b). *Acide acétique* $CH^3 - CO^2H$. — Les trois derniers quarts de la liqueur claire recueillie à la distillation ne renferment plus d'acide caproïque, mais seulement de l'acide acétique. Après neutralisation exacte par la potasse pure, on évapore à siccité, on fond le résidu, on le mélange avec de l'anhydride arsénieux, et l'on calcine avec précaution; il se dégage immédiatement d'épaisses fumées blanches à odeur infecte de cacodyle.

On voit, en définitive, que la potasse aqueuse décompose à l'ébullition l'acétylœnanthylidène, avec production de méthylamylcétone, d'acétone ordinaire, d'acide caproïque et d'acide acétique.

La production des deux acétones et des deux acides s'explique aisément, si l'on admet que l'acétylœnanthylidène, sous l'influence de la potasse, fixe d'abord

1^{mol} d'eau, en donnant l'acétylcaproylméthane

$$CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CO-CH^3;$$

cette dicétone β se dédouble ensuite comme toutes les substances analogues ; et, comme elle n'est pas symétrique, c'est-à-dire que les deux radicaux unis au groupement fonctionnel $-CO-CH^2-CO-$ sont différents, elle subit simultanément les deux dédoublements possibles, conformément aux équations suivantes :

1° $$\underbrace{CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CO-CH^3}_{\text{Acétylcaproylméthane.}}+H^2O$$
$$=\underbrace{CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^3}_{\text{Méthylamylcétone.}}+\underbrace{CH^3-CO^2H}_{\text{Acide acétique.}};$$

2° $$\underbrace{CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CO-CH^3}_{\text{Acétylcaproylméthane.}}+H^2O$$
$$=\underbrace{CH^3-(CH^2)^4-CO^2.H}_{\text{Acide caproïque.}}+\underbrace{CH^3-CO-CH^3}_{\text{Acétone ordinaire.}}$$

Faisons observer, comme confirmation de cette manière de voir, que l'acétylcaproylméthane, déjà préparé par nous en hydratant l'acétylœnanthylidène au moyen de l'acide sulfurique (voir plus haut), nous a donné, sous l'action de la soude en solution aqueuse à l'ébullition, les quatre mêmes produits de dédoublement que l'acétylœnanthylidène.

Ajoutons que, comme dans le cas du benzoylphénylacétylène, l'action de la potasse alcoolique sur l'acétylœnanthylidène est analogue à celle de la potasse aqueuse. On observe la formation des quatre mêmes produits de décomposition ; l'acide caproïque et l'acétone ordinaire semblent prédominer, tandis qu'avec la potasse aqueuse l'acide

acétique et la méthylamylcétone paraissent prendre naissance en plus forte proportion.

4. *Benzoylœnanthylidène*

$$C^5H^{11} - C \equiv C - CO - C^6H^5.$$

Dédoublement en acides benzoïque et caproïque, acétophénone et méthylamylcétone. — Si l'on traite le benzoylœnanthylidène par la potasse en solution aqueuse ou alcoolique, dans des conditions semblables à celles qu'on réalise pour l'attaque de l'acétylœnanthylidène, la réaction produite est complètement analogue; il y a formation simultanée de deux acétones, la méthylamylcétone $C^5H^{11} - CO - CH^3$ et l'acétophénone $C^6H^5 - CO - CH^3$, et de deux acides, l'acide caproïque $C^5H^{11} - CO^2H$ et l'acide benzoïque

$$C^6H^5 - CO^2H.$$

Pour séparer et reconnaître distinctement ces quatre corps, on opère de la façon suivante :

A. *a. Méthylamylcétone* $C^5H^{11} - CO - CH^3$. — On dirige dans la liqueur alcaline un courant de vapeur d'eau, qui entraîne les deux acétones sous la forme d'une huile légère surnageant le liquide recueilli. Cette huile est décantée et abandonnée pendant quelques jours en contact avec 4 fois son volume d'une solution concentrée de bisulfite de soude; on agite de temps en temps pour favoriser l'action du réactif, lequel s'unit à la méthylamylcétone comme à toute méthylcétone de la série grasse, et respecte au contraire l'acétophénone. La combinaison bisulfitique solide, cristallisée en tables blanches, est séparée et essorée à la trompe, et lavée à l'alcool et à l'éther; on chauffe pendant quelques minutes les cristaux avec un excès d'eau à l'ébullition dans un appareil à reflux, et l'on distille le liquide aqueux. On recueille une huile légère à odeur

caractéristique de bonbons anglais qui, traitée par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, donne une semi-carbazone identique à celle de la méthylamylcétone.

b. Acétophénone $C^5H^5 - CO - CH^3$. — Le bisulfite mère et l'alcool de lavage de la combinaison bisulfitique sont étendus d'eau et agités avec de l'éther. On évapore l'éther; le résidu huileux, qui possède une odeur franche d'acétophénone, fournit une semi-carbazone identique à celle de l'acétophénone.

B. *a. Acide caproïque* $C^6H^{11} - CO^2H$. — La liqueur alcaline est acidulée par un excès d'acide chlorhydrique. On sépare les deux acides mis en liberté par l'action ménagée d'un courant de vapeur d'eau, qui entraîne très rapidement l'acide caproïque. Au besoin, la liqueur qui a passé est distillée une deuxième fois en ne recueillant que les deux premiers tiers. On neutralise exactement par la potasse pure, on concentre, et l'on ajoute un léger excès d'une solution concentrée aqueuse de nitrate d'argent; il se précipite des flocons volumineux, blancs, qui, après lavage à l'eau distillée et dessiccation à 100° à l'abri de la lumière, possèdent la composition élémentaire du caproate d'argent.

Analyse. — [Subst. 0,2986; Ag 49 (calculé 48,9).]

b. Acide benzoïque $C^6H^5.CO^2H$. — La liqueur acide, résidu du premier entraînement par la vapeur d'eau, ne doit plus avoir aucune odeur de rance, si elle est complètement exempte d'acide caproïque. On la rend alcaline par la soude, on concentre, et l'on acidule par un excès d'acide chlorhydrique; il se précipite des aiguilles blanches d'acide benzoïque fusibles à 121°.

Comme dans le cas de l'acétylœnanthylidène, la formation des deux acétones et des deux acides s'explique aisément, si l'on admet que le benzoylœnanthylidène fixe

d'abord 1^mol d'eau, en donnant le benzoylcaproylméthane $C^5H^{11} - CO - CH^2 - CO - C^6H^5$; cette dicétone β non symétrique se dédouble ensuite, d'une part en méthylamylcétone et acide benzoïque, et de l'autre en acétophénone et acide benzoïque :

1° $$\underbrace{C^5H^{11} - CO - CH^2 - CO - C^6H^5}_{\text{Benzoylcaproylméthane.}} + H^2O$$
$$= \underbrace{C^5H^{11} - CO - CH^3}_{\text{Méthylamylcétone.}} + \underbrace{C^6H^5 - CO^2H}_{\text{Acide benzoïque.}};$$

2° $$\underbrace{C^5H^{11} - CO - CH^2 - CO - C^6H^5}_{\text{Benzoylcaproylméthane.}} + H^2O$$
$$= \underbrace{C^6H^5 - CO - CH^3}_{\text{Acétophénone.}} + \underbrace{C^5H^{21} - CO^2H}_{\text{Acide caproïque.}}.$$

Conclusions. — Un premier fait général est nettement établi par les expériences précédentes : les solutions d'alcalis bouillantes dédoublent les acétones acétyléniques.

Quant au mode de décomposition, si l'on remarque que le benzoylphénylacétylène, l'acétylœnanthylidène et le benzoylœnanthylidène se dédoublent en produits acides et cétoniques (un seul acide et une seule acétone dans le cas du benzoylphénylacétylène, à cause de la symétrie de la dicétone β correspondante; deux acides et deux acétones dans les deux autres cas, à cause de la non-symétrie des dicétones β correspondantes), la décomposition par les alcalis des acétones acétyléniques en acides et acétones, après formation antérieure de dicétones β par fixation de 1^mol d'eau, paraît être la règle, conformément aux

équations générales suivantes :

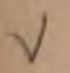
$$R - C \equiv C - CO - R' + H^2O = R - CO - CH^2 - CO - R',$$
$$R - CO - CH^2 - CO - R' + H^2O = R - CO - CH^3 + R' - CO^2H,$$
$$R - CO - CH^2 - CO - R' + H^2O = R - CO^2H + CH^3 - CO - R'.$$

En sorte que le dédoublement de l'acétylphénylacétylène en phénylacétylène et acide acétique :

$$C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3 + H^2O$$
$$= C^6H^5 - C \equiv CH + CH^3 - CO^2H,$$

constitue jusqu'ici une exception.

Il ne sera pas sans intérêt, d'ailleurs, de préparer et d'étudier de nouvelles acétones acétyléniques où entreront d'autres radicaux que l'acétyle et le benzoyle, afin de préciser, dans la mesure du possible, dans quels cas s'effectue la décomposition en carbure acétylénique et acide, laquelle demeure encore particulière à l'acétylphénylacétylène. Nous reviendrons sur la question.



SUR LES SALICYLATE ET GALLATE DE BISMUTH CRISTALLISÉS ;

PAR M. PAUL THIBAULT.

Les composés du bismuth décrits jusqu'à ce jour sous le nom de *salicylate* et de *gallate* de bismuth présentent une composition assez incertaine. Les salicylates obtenus par les différents chimistes, qui se sont occupés de la préparation de ce corps, contiennent en effet toujours de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique; quant au gallate, on a pu l'obtenir à l'état de pureté en se plaçant

dans de bonnes conditions opératoires, mais parfois il est susceptible de retenir de l'acide azotique.

La présence des acides azotique ou chlorhydrique dans ces composés n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère que jusqu'ici l'oxyde de bismuth hydraté retenait toujours de l'acide minéral ou des sous-sels, quelques précautions qu'on prenne pour le préparer.

Après avoir précisé les conditions qui permettent d'obtenir ce corps à l'état de pureté ([1]), nous avons essayé de préparer le salicylate et le gallate de bismuth purs et cristallisés.

Les résultats obtenus ont confirmé cette idée que les composés du bismuth se divisent en deux catégories : d'une part, des sels vrais abandonnant à l'état insoluble la *totalité* de leur oxyde métallique quand on les traite par les alcalis; d'autre part, des acides complexes (bismutho-organiques) solubles complètement en présence de ces mêmes alcalis.

A. — Salicylate de bismuth.

Examinons d'abord les salicylates obtenus par les procédés décrits jusqu'à ce jour.

(*a*). *Salicylate obtenu par le procédé du Codex français.* — On mélange l'oxyde de bismuth hydraté fraîchement préparé avec un excès d'acide salicylique. On chauffe au bain-marie en agitant, puis on jette sur une toile; on lave rapidement à l'eau froide, et on sèche à basse température.

Le produit est impur et retient de l'acide azotique; de plus, l'examen microscopique montre un nouveau mé-

---

([1]) *Sur l'oxyde de bismuth hydraté* (*Bulletin de la Société chimique*, 1901, p. 155).

lange non homogène, formé de masses amorphes d'oxyde de bismuth, d'aiguilles d'acide salicylique et de petits cristaux, en très faible quantité, semblables à ceux que nous décrirons plus loin. Qu'on opère avec un grand ou un petit excès d'acide salicylique, de l'oxyde hydraté pur ou impur, à froid ou à chaud, les résultats sont du même ordre.

Ce produit n'est qu'un mélange auquel un seul lavage à l'alcool enlève la presque totalité de son acide salicylique.

(*b*). *Salicylate obtenu par le procédé de MM. Jaillet et Ragoucy* (¹). — Ces chimistes ajoutent de l'azotate de bismuth cristallisé à 500 fois son poids d'eau contenant un poids de salicylate de soude double de celui de l'azotate employé et de la soude caustique. Le précipité lavé est séché à $+40^\circ$.

Ce corps est cristallisé, mais il renferme de l'acide azotique que nous avons dosé. Nous avons trouvé 5,38 pour 100 d'acide AzO^3H. De plus, il est décomposable par l'eau, l'alcool et l'éther.

(*c*). *Salicylate obtenu par le procédé de M. Wolff* (²). — L'azotate de bismuth est maintenu en solution aqueuse au moyen de la glycérine, et on le précipite par une solution aqueuse de salicylate de soude.

Le produit est amorphe, décomposable par l'eau, et contient environ 5,80 pour 100 d'acide azotique.

(*d*). *Salicylates neutre et basique obtenus par le procédé de M. Causse* (³). — Ce chimiste les obtient par un procédé fort élégant. Il précipite, par une quantité variable de solution alcaline de salicylate de soude, du chlorure de

---

(¹) *Journal de Pharmacie*, p. 115; 1884.
(²) *Journal de Pharmacie*, p. 123; 1884.
(³) *Bulletin de la Société chimique*, p. 842; 1891, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 1221.

bismuth maintenu en solution aqueuse par une solution saturée de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium. Ce sont des produits cristallisés qui, en solution azotique et après filtration, précipitent abondamment le nitrate d'argent. On peut leur enlever, par des lavages suffisants, tout le chlorure de sodium qu'ils retiennent, mais c'est aux dépens de l'acide salicylique, dont la proportion diminue. Si on pousse plus loin les lavages, cet acide finit même par disparaître complètement. En effet, le salicylate de bismuth, comme l'a fait remarquer M. Thabuis [1], est un produit éminemment dissociable, qui perd de l'acide salicylique dès qu'on le met en contact avec un liquide capable de dissoudre cet acide.

Si l'on s'adresse aux produits commerciaux, les analyses de M. Duyck [2], aussi bien que celles de M. Thabuis, établissent que leur composition est excessivement variable.

En outre, nous avons nous-même toujours trouvé de l'acide azotique dans les produits commerciaux en proportion à peu près constante, de 6 à 7 pour 100 environ.

Ces salicylates de bismuth sont donc impurs et non définis.

L'oxyde de bismuth hydraté pur ne se combinant pas à l'acide salicylique, nous avons voulu voir si l'oxyde anhydre cristallisé se conduirait de même. Ce procédé de préparation était d'autant plus utile à examiner que cet oxyde est facile à obtenir à l'état de pureté; en outre, il est cristallisé, ce qui est une garantie de plus. Si quelques expériences complémentaires nous avaient montré que, dans certains cas, l'oxyde anhydre et l'oxyde hydraté se conduisent de la même manière, nous savions aussi que,

---

(1) *Moniteur scientifique*, p. 9; 1895.
(2) *Sur quelques nouveaux médicaments à base de bismuth.*

dans d'autres circonstances, l'un des deux seulement se combinait, tandis que l'autre ne réagissait pas. C'est ce qui a lieu pour l'acide salicylique. Avec l'oxyde hydraté, il n'y a combinaison ni à froid, ni à chaud. Avec l'oxyde anhydre, à froid il en est de même, mais la combinaison se fait à la température du bain-marie.

Préparation. — Une dissolution de 15g d'azotate de bismuth cristallisé dans une quantité suffisante d'eau, contenant 83g d'acide azotique AzO^3H par litre, est précipitée par un excès de lessive de soude ou de potasse caustique; on porte à l'ébullition pour transformer l'oxyde hydraté, blanc, impur, en oxyde anhydre, jaune, cristallisé et pur. Quand la transformation du précipité est complète, on décante et on lave avec soin par décantation avec de l'eau chaude, puis on ajoute, dans le matras même qui a servi à la préparation de l'oxyde, environ 10g d'acide salicylique délayés dans 200cm³ à 250cm³ d'eau. On abandonne alors le tout au bain-marie (70°-75°).

La réaction ne se termine qu'assez lentement, étant donnée l'insolubilité des composants et du composé. Il faut à peu près une journée pour les quantités et dans les conditions indiquées ci-dessus. Quand elle est complète, ce dont on s'assure par un examen microscopique qui ne doit laisser voir que des cristaux transparents (les parties opaques dénoteraient la présence d'oxyde anhydre inattaqué), on décante à chaud et on lave complètement avec de l'alcool fort et froid. Enfin, on sèche à l'étuve à 100°.

Le composé ainsi obtenu présente l'apparence d'une poudre gris rosé nettement cristallisée. Il est doué d'une certaine stabilité qui permet de l'obtenir avec une composition constante, et répond à la formule $(C^7H^6O^3)^3Bi^2O^3$, formule qui peut s'écrire $(C^7H^4O^3)^3Bi^2, 3H^2O$.

Cette composition a été établie par les méthodes ordinaires : le dosage du carbone a été fait par pesée du gaz

carbonique, l'hydrogène dosé à l'état d'eau et le bismuth à l'état d'oxyde anhydre restant dans la nacelle utilisée pour les combustions.

Celles-ci nous ont fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$(C^7H^6O^3)^3Bi^2O^3$.
C..............	28,39	28,30	28,37	28,70
H..............	1,88	1,85	1,90	2,05
Bi..............	46,60	46,91	46,76	47,38
O par différence..	23,13	22,94	22,97	21,87

Propriétés. — Ce composé est constitué par de petits prismes transparents réfringents, dont la composition n'est modifiée que lentement par l'eau à froid et plus rapidement à chaud. L'eau saturée d'acide salicylique est sans action. L'alcool froid ne le décompose pas; mais à l'ébullition il lui enlève de l'acide salicylique. L'éther le laisse inaltéré; la lumière est sans action. Vu au microscope polarisant, on ne peut obtenir l'extinction. Soumis à l'action de la chaleur, ce salicylate de bismuth reste inaltéré jusqu'à 135°; par conséquent, on voit qu'il est facile de le sécher à l'étuve. A une température plus élevée, il fond en se décomposant : la masse noircit et dégage du phénol.

Les acides minéraux à froid et à chaud séparent de l'acide salicylique, qui cristallise, et donnent le sel de bismuth correspondant. Les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, à froid et à chaud, s'emparent, au contraire, de l'acide salicylique et laissent comme résidu insoluble la *totalité* de l'oxyde métallique.

Les cristaux obtenus se conduisent vis-à-vis des réactifs comme un véritable sel de bismuth. Ce composé, comparé

aux produits du commerce appelés *salicylates de bismuth*, est complètement différent de ces derniers. Il est, en effet, relativement stable puisque l'éther, l'alcool froid, et une température de 135° ne le dissocient pas; de plus, il est très bien cristallisé et contient uniquement de l'acide salicylique et de l'oxyde de bismuth en proportions déterminées et constantes.

B. — Gallate de bismuth.

Le gallate de bismuth n'est pas aussi instable que le composé précédent obtenu par les méthodes proposées jusqu'à ce jour. Tel qu'on l'a décrit, c'est un corps défini possédant une composition constante : cependant, l'étude de ce composé et les conditions de sa formation nous conduisent à indiquer un nouveau mode de préparation.

M. Fischer [1] et M. Causse [2] ont donné un mode d'obtention de ce composé amorphe et cristallisé : ils précipitent l'un et l'autre, par une solution aqueuse d'acide gallique, une solution d'azotate de bismuth cristallisé dans l'acide acétique étendu.

Nous renvoyons aux Mémoires originaux pour les détails de la précipitation.

Ainsi obtenu ce gallate peut parfois retenir de l'acide azotique. Il était donc désirable de chercher s'il y avait un moyen de préparer ce composé toujours exempt d'acide azotique.

L'expérience nous a montré la possibilité de combiner l'acide gallique directement à notre oxyde hydraté pur, et nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant.

On ajoute à froid un excès d'acide gallique cristallisé à

---

[1] *Pharmaceut. Zeitung*, 1891, p. 400.
[2] *Bulletin de la Société chimique*, 1893, p. 706.

l'oxyde hydraté pur en présence d'une petite quantité d'eau; aussitôt le mélange fait, on agite pour favoriser les contacts et la couleur blanche de l'oxyde passe au jaune verdâtre. On laisse en contact toujours à froid pendant 24 heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, la réaction est complètement terminée et le produit lavé à l'eau et séché répond à la composition ci-dessous indiquée.

Les chiffres trouvés concordent avec la formule $C^7H^7O^7Bi$ déjà donnée :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^7H^7O^7Bi$.
C	20,09	20,27	20,33
H	1,64	1,71	1,69
Bi	49,67	49,61	50,84
O par différence	28,60	28,41	27,14

Si, dans la préparation précédente, on laisse l'acide et l'oxyde en présence et qu'on prolonge le contact pendant une quinzaine de jours, le précipité prend, au bout de ce temps, un aspect micacé et se présente au microscope sous forme de petits grains jaunes transparents et cristallins ayant la même composition que le corps primitif qui, lui, était amorphe et opaque.

Ce composé bismuthique parfaitement pur, amorphe ou cristallisé, selon le temps de contact, peut donc être obtenu par ce nouveau mode de préparation, qui a l'avantage d'être très simple.

Si, au lieu d'oxyde hydraté, on prend de l'oxyde anhydre, les résultats sont complètement différents. On n'obtient rien, ni à froid ni à chaud.

Poursuivant l'étude des propriétés de ce composé, nous nous sommes particulièrement attaché à celle de sa solu-

bilité dans les acides et les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, solubilités qui montrent que, selon nous, on ne peut le considérer comme un sel vrai de bismuth.

Action de l'acide sulfurique. — Cette action varie avec le degré de concentration de l'acide. Quand on verse de l'acide sulfurique concentré à 66° Baumé sur du gallate de bismuth, à froid la dissolution ne se fait pas, même au bout d'un certain temps, mais le produit amorphe et jaune fait place à des cristaux aiguillés blancs de notables dimensions. C'est un sulfate de bismuth. A chaud la dissolution se fait complètement, et la liqueur prend une coloration rouge pourpre. Si l'action de la chaleur n'a pas été suffisamment modérée, la solution devient noire, la matière organique étant attaquée avec dépôt de charbon et dégagement d'acide sulfureux.

L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau se comporte de la même façon ; toutefois on peut porter la solution à l'ébullition sans qu'il y ait attaque de la matière organique.

Cette solution rouge est décolorée par addition d'une suffisante quantité d'eau, mais la couleur reparaît par concentration.

Si, au lieu d'acide sulfurique concentré (pur ou étendu de son volume d'eau), on prend l'acide dilué au cinquième, le composé bismuthique se dissout totalement à froid sans coloration de la liqueur, tandis qu'avec le même acide dilué au dixième la dissolution ne se fait que si on chauffe, à froid le gallate de bismuth restant inaltéré. Par concentration, ces deux dernières solutions se colorent et laissent déposer par refroidissement des cristaux semblables à ceux mentionnés plus haut. C'est un sulfate de bismuth, $Bi^2O^3(SO^3)^2, 3H^2O$.

Quand, dans cette solution de gallate de bismuth dans l'acide sulfurique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on précipite du sulfure de bismuth.

Avec les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, ajoutés avec précaution à cette même solution, on a un précipité, qui se redissout dans un excès d'alcali.

Cependant, en ajoutant la quantité d'alcali strictement nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique, on précipite toute la combinaison d'acide gallique et de bismuth ; et, à ce moment, si on ajoute de la potasse ou de l'acide sulfurique, le précipité se redissout totalement : c'est du gallate de bismuth.

Ce corps se dissout aussi dans les acides chlorhydrique et azotique étendus d'environ 3^{vol} ou 4^{vol} d'eau, et la solution, vis-à-vis des réactifs, se comporte de même que la solution dans l'acide sulfurique. Toutefois la liqueur ne se colore pas même si les acides employés sont concentrés, et, dans ce dernier cas, il se forme un précipité d'acide gallique peu soluble.

Action des alcalis. — Quand on ajoute de la potasse, de la soude ou même de l'ammoniaque à du gallate de bismuth, on a, instantanément avec les deux premières bases, plus lentement avec la troisième, une solution parfaite de couleur brunâtre.

Si, au moment de la dissolution, on plonge dans le liquide un thermomètre, celui-ci monte de plusieurs degrés ; nous avons voulu voir si ce dégagement de chaleur était dû à la formation d'un composé défini.

Pour cela, dans un appareil dont on connaît le poids primitif, on ajoute de la potasse caustique en solution aqueuse à du gallate de bismuth. On évapore à 100° dans un courant d'hydrogène pour éviter l'action du gaz carbonique de l'air ; l'oxygène est, en effet, sans action sur cette solution. On arrête l'opération dès qu'il n'y a plus changement de poids, ce dont on s'assure par deux pesées successives.

Le dispositif employé est très simple : un ballon muni

d'un bouchon à trois trous porte un tube à entonnoir et deux tubes coudés à angle droit pour l'arrivée de l'hydrogène et le départ de ce gaz mélangé de vapeur d'eau; ce dernier débouche dans un barboteur à acide sulfurique.

Quand l'évaporation est terminée, on épuise par l'alcool pour enlever toute la potasse libre et il reste alors une matière vitreuse, friable, amorphe, brun foncé sous une forte épaisseur, jaune d'or quand elle est en lame mince. Très soluble dans l'eau en donnant une solution plus ou moins foncée selon le degré de concentration, elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et le mélange éthéro-alcoolique à parties égales.

Cette matière n'a pu jusqu'ici être obtenue cristallisée, mais sa composition est invariable.

L'analyse a été faite de la manière suivante : Dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle, on traite à une très douce chaleur le composé par une quantité suffisante d'acide azotique dilué au dixième; la réaction est très vive. Quand l'attaque est terminée, on évapore à sec, on calcine pour détruire la matière organique, et on reprend par l'acide chlorhydrique dilué. Dans cette nouvelle solution, on précipite le bismuth à l'état de sulfure et on le dose à la manière ordinaire; quant à la potasse, on évapore la liqueur filtrée après action de l'hydrogène sulfuré avec de l'acide sulfurique, et on calcine.

Du poids de bismuth trouvé on déduit la quantité de gallate de bismuth et, du poids de sulfate de potassium, celle du potassium. L'eau est obtenue par différence.

La moyenne des analyses de différents échantillons donne les chiffres suivants : K : 14,96; $C^7H^7O^7Bi$ calculé : 79,92 pour Bi trouvé : 40,52; H^2O : 5,12.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons mis un grand excès de potasse en présence de gallate de bismuth et nous avons opéré comme nous l'indiquons plus

haut; après lavage complet à l'alcool, la moyenne des chiffres trouvés est : K : 14,99; $C^7H^7O^7Bi$ calculé : 79,50 pour Bi trouvé : 40,20; H^2O : 5,51.

Dans une troisième série d'essais, un excès de gallate de bismuth a été mis en présence de potasse, la moyenne des chiffres a été : K : 14,24; $C^7H^7O^7Bi$ calculé : 79,91 pour Bi trouvé : 40,51; H^2O : 5,85.

Pour nous assurer que les proportions d'eau étaient constantes, nous avons dissout le gallate de bismuth dans de l'eau contenant la quantité de potasse théoriquement nécessaire, et nous avons évaporé, d'une part au bain-marie, d'autre part dans le vide sulfurique. Les quantités d'eau trouvées ont été sensiblement les mêmes dans les deux cas.

Si on porte ce corps, préalablement séché à 100°, à la température de 120°, il perd 5,61 pour 100 de son poids, ce qui correspond à 2^{mol} d'eau.

Les chiffres des analyses précédentes conduisent à la formule $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, qui exige les quantités théoriques suivantes : K : 14,85; $C^7H^7O^7Bi$: 78,30 correspondant à Bi : 39,69; H^2O : 6,85.

En remplaçant la potasse par la soude, on arrive à des résultats du même ordre; nous avons trouvé comme moyenne du sodium 9,51 pour 100 de Na au lieu de 10,45 qu'indiquerait la théorie. Il en est de même avec l'ammoniaque.

Ces solutions de gallate de bismuth dans les alcalis donnent avec les acides minéraux et l'acide acétique un précipité soluble dans les premiers, insoluble dans le dernier. Quand on sature exactement l'alcali, le précipité est total et la solution ne contient plus de bismuth. Ce précipité est du gallate de bismuth soluble indifféremment dans les acides ou les alcalis.

L'alcool à 95°, versé dans une solution aqueuse de la

combinaison bismuth-acide gallique-potasse, précipite la totalité de la substance solide, et celle-ci, après lavage complet à l'alcool, est encore capable de se dissoudre dans l'eau.

Un courant de gaz carbonique passant dans cette même solution n'y détermine aucun précipité. Le gallate de bismuth est, en effet, soluble dans les carbonates de sodium et de potassium; à froid, la combinaison se fait sans dégagement de gaz; mais, à chaud, de l'anhydride carbonique se dégage, et la solution de carbonate alcalin saturée à froid devient capable de dissoudre de nouvelles quantités de produit.

Le gallate de bismuth est insoluble dans les bicarbonates alcalins à froid, mais, à chaud, il y a dégagement de gaz carbonique et la combinaison s'effectue.

Les conditions de solubilité, que nous venons d'indiquer, établissent en effet qu'on se trouve en présence, non d'une simple dissolution, mais bien d'une combinaison. Prises dans leur ensemble, les réactions précédentes établissent de plus que la dénomination de gallate basique ou de sous-gallate de bismuth est impropre, car la solubilité dans les alcalis et les carbonates alcalins différencie ce composé bismuthique d'autres composés de ce métal que nous appellerons *sels vrais*.

Ces sels vrais sont caractérisés par leur insolubilité partielle dans les alcalis, ou la précipitation totale de leur oxyde métallique par ces mêmes réactifs.

Cette manière de voir avait été déjà mise en lumière par M. Prunier [1]. On constate, en effet, que, avec le salicylate de bismuth que nous avons préparé, tout l'oxyde métallique reste comme résidu dès qu'on le traite par un alcali; il en est de même pour le citrate, le lactate, le ma-

---

[1] *Médicaments chimiques*, t. II, p. 361.

late et les sels minéraux de bismuth, à moins qu'ils ne soient en solution, auquel cas l'addition d'un alcali détermine la précipitation totale de l'oxyde.

Il résulte de là que les formules proposées par M. Fischer ([1]) et M. Causse ([2]) n'expliquent pas les propriétés de ce corps, surtout celle de M. Fischer,

$$C^6H^2\begin{cases}OH\\ OH\\ OH\\ CO.O.Bi\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}\end{cases}$$

qui tend à le représenter comme un véritable sel.

Celle de M. Causse : $C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\ O-\!\!-\\ O-\!\!-\\ CO.O-\end{matrix}\right\}Bi + 2H^2O$, outre les réserves faites plus haut, ne se trouve pas être d'accord avec la formule de la gallanilide bismuthique, que M. Cazeneuve ([3]) écrit : $C^6H^2\begin{cases}\left.\begin{matrix}O\\ O\\ O\end{matrix}\right\}Bi\\ CO.AzH.C^6H^5\end{cases} + 2H^2O$, ni avec la formule du gallate de méthylbismuthique écrite par M. Biétrix ([4]) : $C^6H^2\begin{cases}\left.\begin{matrix}O\\ O\\ O\end{matrix}\right\}Bi\\ CO.O.CH^2\end{cases} + 2H^2O$. En présence de cette différence d'interprétation, il nous semble permis, d'après l'ensemble de nos expériences, de pro-

---

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*
([3]) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 852.
([4]) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 692.

poser une autre formule qui expliquerait la solubilité dans les alcalis et les carbonates alcalins. Cette formule montrerait en même temps la possibilité d'obtenir le corps $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, non cristallisé il est vrai, mais toujours semblable à lui-même quelles que soient les conditions de sa formation.

Cette formule pourrait être

$$C^6H^2\begin{cases} COOH \\ -O- \\ -O- \\ OH \end{cases}Bi - Bi\begin{cases} COOH \\ -O- \\ -O- \\ OH \end{cases}C^6H^2 + 4H^2O$$

et devrait être rapprochée de celle du lactate de bismuth, qui semblerait devoir s'écrire

$$\begin{matrix} CH^3 - CHOH - CO.O \\ CH^3 - CHOH - CO.O \end{matrix}\Big> Bi - Bi \Big< \begin{matrix} CO.O - CHOH - CH^3 \\ CO.O - CHOH - CH^3 \end{matrix}.$$

Ce dernier composé est un sel vrai de bismuth puisqu'il abandonne tout son oxyde métallique quand on lui ajoute un alcali. Nous avons pu le préparer très bien cristallisé et parfaitement pur en partant *soit de l'oxyde anhydre, soit de l'oxyde hydraté pur;* dans les deux cas, sa composition centésimale conduit à la formule $C^6H^{10}O^6Bi$. Si, dans cette formule, on tient compte de la valence impaire du bismuth et qu'on admette que les oxhydriles acides soient seuls remplacés, on voit qu'on est amené à la doubler. D'autres composés du bismuth dont nous poursuivons l'étude nous amènent à la même conclusion. Il n'y aurait donc rien d'impossible à représenter la combinaison de l'acide gallique avec l'oxyde de bismuth par une formule double. De plus, l'ensemble des réactions de ce corps ne permet pas de lui conserver la qualification de gallate basique ou de sous-gallate de bismuth; nous propo-

sons de lui donner le nom d'*acide bismuthogallique*.

Il faut, en effet, différencier les composés du bismuth selon la manière dont ils se conduisent avec les alcalis.

Nous proposons de n'appeler *sels de bismuth* que les composés qui abandonnent à l'état insoluble la totalité de leur oxyde métallique quand on les traite par la potasse, la soude ou l'ammoniaque.

En résumé, de l'ensemble de nos recherches il résulte que :

1° Les salicylates de bismuth obtenus par les différents chimistes dont nous avons résumé les Mémoires ne présentent pas une composition constante; en outre, ils retiennent de l'acide azotique ou chlorhydrique provenant de la précipitation de l'oxyde ou du salicylate lui-même. L'oxyde anhydre, substitué à l'oxyde hydraté et employé comme nous l'avons indiqué, nous a donné un produit défini, cristallisé en prismes, agissant sur la lumière polarisée. Ce corps se conduit vis-à-vis des alcalis comme un sel vrai de bismuth.

2° La combinaison d'acide gallique et d'oxyde de bismuth a été préparée par un procédé nouveau, en faisant agir directement l'acide sur notre oxyde pur. On obtient ainsi ce corps absolument exempt d'acide azotique, impureté qu'il peut quelquefois retenir quand il est préparé par les méthodes proposées jusqu'ici.

L'action des alcalis et des carbonates alcalins, en nous fournissant le corps $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, de composition définie, nous a montré des différences de réaction telles, entre le gallate de bismuth et les autres sels de ce métal, qu'il nous est impossible de le considérer comme un sel vrai et encore moins comme un sel basique.

3° Enfin nous avons montré que l'oxyde hydraté pur et l'oxyde anhydre peuvent servir selon les cas à l'obtention des composés du bismuth, et nous avons fait voir que dans

la préparation du lactate de bismuth, corps très bien cristallisé, on peut se servir indifféremment d'oxyde anhydre ou d'oxyde hydraté; tandis qu'au contraire, dans la préparation du salicylate de bismuth ou dans celle de l'acide bismuthogallique, il faut se servir exclusivement pour la première d'oxyde anhydre et pour la seconde d'oxyde hydraté pur.

NOTE PRÉLIMINAIRE SUR LA PRÉPARATION DU BARYUM (1)

Par M. Edgar STANSFIELD.

Un grand nombre d'essais ont été exécutés en vue de la préparation du baryum métallique, mais aucune méthode satisfaisante n'a encore été publiée. On ne connaît pas les analyses des produits préparés par les différents chimistes, même lorsqu'ils prétendent avoir obtenu le métal.

Après les recherches de M. Moissan sur la préparation du calcium, qui a été obtenu par lui à l'état de pureté, j'ai entrepris une étude critique des différentes méthodes proposées jusqu'ici pour la préparation du baryum, dans l'espoir de trouver un procédé donnant de bons résultats, et en ayant soin de vérifier chaque essai par une analyse chimique précise.

Je me propose ici d'étudier trois de ces procédés.

I. *Méthode de distillation de l'amalgame.* — Mes résultats sont conformes à ceux des expérimentateurs les plus récents. J'ai vérifié qu'il était facile de préparer un

(1) *Manchester Memoirs,* Vol. XLVI. Received and read october 29th, 1901.

amalgame solide, cristallin, et contenant environ 5 pour 100 de baryum, au moyen de l'électrolyse d'une solution de chlorure de baryum, et en prenant une cathode de mercure. J'ai vu aussi qu'il n'était pas possible de retirer tout le mercure par distillation dans le vide. Il est d'ailleurs très difficile de dessécher cet amalgame sans produire son oxydation.

II. *Préparation par les alliages de zinc.* — J'ai essayé deux modes de préparation. Le premier consiste à électrolyser un mélange fondu de chlorure de baryum et de sodium, en prenant une cathode de zinc fondu. Je n'ai eu aucun résultat. Le second procédé est dû à Caron [1] et donne d'assez bons résultats. Dans les meilleures expériences je prenais 210g de zinc, 20g de sodium et 120g de chlorure de baryum (20g de sodium correspondent à 90g de $BaCl^2$); j'ajoutais aussi 25g de chlorure de sodium comme fondant. Le mélange était chauffé dans un creuset réfractaire jusqu'à l'ébullition du zinc, puis je laissais refroidir.

Le résidu pesant 250g était une masse métallique poreuse, contenant 12 pour 100 de baryum, ainsi que des traces de chlorures et d'oxydes. Il y avait un peu de baryum métallique, car le produit décomposait l'eau, surtout après avoir été pulvérisé.

Cet alliage ne semble pas donner encore des résultats satisfaisants après distillation du zinc.

L'inconvénient de la méthode par distillation tient à ce que l'on obtient des poudres métalliques dont la composition est mal définie et qui présentent une grande surface d'oxydation. La manipulation en est très délicate.

III. *Procédé Goldschmidt.* — Il m'a paru nécessaire alors de chercher une méthode donnant un produit fondu

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 440.

et susceptible d'avoir une composition plus homogène. Comme le baryum a un point de fusion probablement élevé, j'ai essayé de l'isoler à haute température. Le procédé de Goldschmidt, par lequel les oxydes sont réduits au moyen de l'aluminium finement divisé, et dans lequel la chaleur dégagée est susceptible de fondre l'alumine, m'a paru devoir donner de bons résultats.

Les expériences ont été faites sous pression réduite, de façon à empêcher les projections par le départ de l'air de la masse, et pour éviter la formation d'oxyde et d'azoture : ces composés se formant avec facilité, et rendant difficile la préparation du métal dans l'air atmosphérique.

Description de l'appareil. — J'ai employé des creusets de magnésie de 200^{cm^3} environ de capacité. Ils ne semblent pas être attaqués pendant la réaction. Un creuset servait en général pour deux ou trois expériences, puis était brisé par les changements brusques de température.

Les couvercles étaient faits en magnésie pulvérisée, agglomérée avec du chlorure de magnésium. Le creuset était entouré de tôle de fer, et le couvercle fixé au creuset par deux feuilles de laiton, l'une sous le creuset, l'autre sur le couvercle, et reliées entre elles par trois boulons. Le creuset ainsi fermé était placé dans un vase de fer recouvert d'un autre vase de même métal, afin de garantir la cloche à dessécher dans laquelle l'appareil était placé. Les vases de fer étaient séparés du creuset par de l'amiante afin d'éviter leur échauffement.

La charge, décrite plus loin, est allumée par le procédé suivant : sur les côtés du creuset et près du fond sont percés deux trous par lesquels passent des tiges d'aluminium, réunies par un fil de platine très mince, et traversant la charge d'inflammation. Les tiges d'aluminium sont reliées à des fils conducteurs fixés dans le bouchon

du dessiccateur. Pour déterminer l'inflammation, on fait passer un courant de 2 à 3 ampères. Le fil de platine rougit suffisamment pour amorcer la réaction.

Dans les premières expériences, la charge consistait en un mélange de baryte et d'aluminium, et l'amorce était un mélange de peroxyde de baryum et d'aluminium. J'ai trouvé plus tard qu'il était préférable d'employer exclusivement le peroxyde de baryum et l'aluminium, car le peroxyde de baryum peut être préparé plus pur que la baryte, et la chaleur de combustion étant plus grande, on a une masse mieux fondue. L'aluminium utilisé était en grains très fins, sauf autour du fil de platine où l'on plaçait de la poudre d'aluminium. Il est nécessaire de chauffer fortement tout l'aluminium au préalable, afin de détruire toute la matière grasse qu'il peut contenir.

Dans les expériences actuelles, tous les produits et le creuset sont fortement chauffés, et mis dans un dessiccateur. La charge est ensuite pesée et l'appareil placé rapidement dans la cloche desséchante, de façon à éviter l'humidité ; on fait le vide dans l'appareil avec une trompe à eau, et l'on allume le mélange.

Après que l'appareil est refroidi, on retire une masse grise du fond du creuset, qui contient des particules cristallines d'un métal blanc d'argent.

La masse grise et le métal décomposent l'eau très rapidement. Dans l'air sec, ils ne s'altèrent pas, mais à l'humidité ils tombent en poussière, en donnant une poudre blanche; et si on les chauffe dans la flamme du chalumeau, ils se recouvrent d'oxyde et ne sont plus attaqués; il n'y a pas d'apparence de fusion.

Dans les meilleures expériences la charge se composait de 100^g de bioxyde de baryum, 21^g d'aluminium, suivant l'équation : $3\,BaO^2 + 4\,Al = 3\,Ba + 2\,Al^2\,O^3$. On y ajoutait 25^g de produit préparé dans une expérience précédente. Le corps obtenu était très dur, presque noir, dense,

contenant cependant des particules cristallines de métal, et aussi quelques nodules métalliques.

La partie métallique contenait 63,3 pour 100 de baryum et 19,3 pour 100 d'aluminium, formant un total de 82,6 pour 100. Une autre expérience donna à l'analyse 66,6 pour 100 de baryum et 29,3 pour 100 d'aluminium, soit au total 95,9 pour 100.

L'analyse des nodules mentionnés ci-dessus donna 58 pour 100 de baryum, et l'on obtint, dans ce seul cas, 100 pour 100 du mélange Al + Ba; pratiquement, il était impossible de séparer d'une façon parfaite le métal des oxydes, car il était trop cassant.

Ces expériences semblent indiquer que la réaction est réversible, et que l'on ne peut obtenir le baryum pur par ce procédé; on ne peut avoir ainsi qu'un alliage du baryum avec l'aluminium contenant environ 60 pour 100 de baryum.

Un essai fut entrepris pour préparer le calcium par le même moyen, mais la réaction ne se produisit pas.

J'ai aussi remplacé l'aluminium par le magnésium en prenant 14^{g} de magnésium et 48^{g} de bioxyde de baryum, mais la réaction est violente et a cassé la cloche desséchante.

J'espère étudier d'autres méthodes de préparation, et en particulier l'électrolyse des composés du baryum. Le présent Travail a été fait au laboratoire d'électrochimie d'Owens-College.

ERRATA.

7e série, t. XXV.

Page 65, *au lieu de :* potasse oxydée, *lisez :* patine oxydée.

VARIATION SÉCULAIRE DU MAGNÉTISME TERRESTRE,

PAR M. V. RAULIN,
Professeur honoraire de la Faculté de Bordeaux.

En 1826, l'illustre Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, F. Arago, 12 ans après la constatation du mouvement rétrograde vers l'Est de l'aiguille de déclinaison, disait (1) : « Dès que l'on vit l'aiguille horizontale stationnaire, on dut supposer que l'autre s'arrêterait aussi et que des augmentations annuelles d'inclinaison allaient succéder aux diminutions observées jusque-là ; cette conjecture ne s'est pas vérifiée.... C'est une circonstance de plus dont il faudra que rendent compte ceux qui essaieront de remonter à la cause jusqu'ici entièrement ignorée de ces singuliers mouvements. »

En 1840, John Lathrop, répondant peut-être à cet appel, dans *On the connexion between the Theory of the Earth and the secular variation of the magnetic Needle* (2), disait : « Les observations des deux ou trois siècles passés démontrent, ce qui est bien connu, le mouvement graduel dans l'ouest de la ligne sans déclinaison à un taux qui, s'il était uniforme, donnerait une révolution entière en 700 ans environ. Les variations dans la position des aiguilles horizontale et d'inclinaison en chaque point de la surface de la Terre sont certainement dépendantes des mêmes causes physiques et ont une période semblable. »

Toutefois Arago, dans un Mémoire posthume imprimé en 1854 (3), disait : « La déclinaison, l'inclinaison, l'intensité changent visiblement en chaque lieu d'année en année et même d'heure en heure. Par suite d'un mouvement de translation graduelle de l'équateur magnétique,

(1) *Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1827, p. 208.
(2) *The American Journal of Science,* p. 69, 1840.
(3) *Œuvres complètes.* t. IV, p. 462 et 471.

les nœuds se transportent de l'Orient à l'Occident. Les changements annuels de déclinaison et d'inclinaison, le mouvement de l'équateur magnétique n'en resteront pas moins les faits les plus étonnants, les plus mystérieux, les plus dignes d'intérêt que l'on puisse citer dans le vaste domaine des Sciences.... Faudra-t-il supposer, avec Halley, qu'il existe dans l'intérieur de la Terre des *molécules mobiles?* Il n'y a pas de corps savant qui ne doive tenir à honneur de contribuer à résoudre de pareilles questions. »

En 1859, Al. de Humboldt disait (1) : « En exposant avec tout le soin dont je suis capable l'état actuel de nos connaissances positives touchant les phénomènes du magnétisme terrestre, j'ai dû me borner à décrire d'une manière purement objective des faits qui ne comportent pas encore d'explication théorique, fondée même uniquement sur l'induction et l'analogie. »

Tel était donc l'état de la question du magnétisme terrestre au milieu du XIXe siècle.

Le 16 juin 1866, sans avoir eu connaissance de ce qui précède, j'ai, le premier, adressé à l'Académie des Sciences un pli cacheté (n° 2336) renfermant les principaux passages (2) d'un long Mémoire qui fut imprimé à la fin de l'année (3). Je montrais que l'hypothèse d'une rotation du pôle magnétique autour du pôle terrestre, sur le parallèle de 70°, amenait à rattacher à une période unique toutes les observations de déclinaison et d'inclinaison faites à Paris, à Londres, et dans tout le bassin de l'Atlantique jusqu'au Cap de Bonne-Espérance. Cette période, commençant pour Paris en 1664, se terminait, pour une première moitié, en 1964, et pour la seconde, en 2264, ayant ainsi

(1) *Cosmos*, t. IV, p. 178.

(2) *Assoc. scient. de France*, session de Bordeaux, du 25 au 28 juin 1866 et *Archives des Sc. phys. et naturelles*, Genève; 1867.

(3) *Actes de la Société linnéenne de Bordeaux*, t. XXVI, 1867.

une durée totale de 600 ans. Une planche donnait les courbes séparées de déclinaison et d'inclinaison pour divers lieux.

On possède maintenant, disais-je, pour Paris une suite d'observations de déclinaison remontant à l'année 1541, qu'il serait peut-être sage de limiter à l'année 1580, et qui alors aurait une durée de 325 ans.

De 1541, et mieux 1580, l'aiguille a toujours marché vers l'Ouest, et à partir de 1814, elle a retrogradé vers l'Est pendant 52 ans. Mais cette suite d'observations se décompose en trois parties : la première, de 85 ans, de 1580 à 1664, avec une marche orientale décroissante, de 11°30 à 0°; une deuxième formant une phase de 150 années, de 1664 à 1814, avec une marche occidentale croissante, de 0° à 22°34; enfin une troisième de 52 ans, de 1814 à 1866, avec une marche occidentale décroissante, de 22°34′ à 18°33′.

Si l'on admet que les phases de déclinaison doivent être d'égale durée, la deuxième médiane serait complète et les deux autres incomplètes; la première serait une fin et la troisième un commencement.

Il y a donc eu à Paris en 1664 une ligne sans déclinaison, et 150 ans plus tard, en 1814, une ligne de plus forte déclinaison.

Londres possède une série d'observations de même durée, mais moins complète, qui donne des résultats analogues, à quelques années près.

Une hypothèse qui est venue à l'esprit d'un assez grand nombre de physiciens, et que je trouve fort acceptable, c'est que les migrations des lignes sans déclinaison accusent celles des pôles maguétiques.

En 1664, le pôle magnétique boréal devait donc se trouver sur le méridien de Paris, soit en deçà, soit au delà du pôle terrestre. En 1830, il a été trouvé à l'île Boothia-Felix, par 99°7′ de longitude occidentale, soit 5947′ de différence. En divisant ce nombre par celui des années, on

obtient une moyenne un peu inférieure à 36′ par année, pour la progression du pôle boréal dans l'Ouest par 70° de latitude. D'après ce taux, le pôle aurait été, en 1814, par 89°31′ à l'ouest du méridien de Paris, ou à peu près sur le méridien qui est à angle droit avec lui.

D'après cette marche de 36′ par année, le pôle magnétique aurait été en 1580 par 54°24′ E. dans la Nouvelle Zemble, et en 1541 par 73°38′ E. dans le golfe de l'Obi. En 1866, 52 ans après 1814, il serait par 120°43′O. au sud de l'île Baring. Le pôle magnétique boréal, de 1541 à 1864, en 325 ans, et en marchant toujours vers l'Ouest, serait donc allé de 73°38′ E. à 120°43′ O., soit un déplacement de 194°21′ par 70° de latitude; soit plus de la moitié de la circonférence terrestre.

Malheureusement il n'existe dans ces parages élevés aucunes observations orientales antérieures à 1664, ou occidentales postérieures à 1830, permettant une vérification.

Pour Paris, la déclinaison doit croître tant que le pôle magnétique, dans son mouvement de rotation autour du pôle terrestre, n'a pas atteint le méridien placé à 90° à l'Ouest; elle doit décroître dès que celui-ci est dépassé et tant que le pôle magnétique n'est pas arrivé à 90° plus loin, c'est-à-dire sur la seconde partie du méridien de Paris, située au delà du pôle; point où elle deviendra une seconde fois nulle, et au bout d'un temps probablement égal à celui qui a été nécessaire pour l'amener de son point de départ au maximum de déclinaison, à 90° à l'Ouest.

Le pôle magnétique continuant son mouvement de rotation, la déclinaison deviendra orientale, atteindra son maximum lorsque celui-ci aura atteint le méridien situé par 90° de longitude orientale, pour diminuer ensuite jusqu'au moment où le pôle magnétique sera revenu sur le méridien de Paris. La déclinaison présenterait donc en chaque lieu quatre phases distinctes et successives. Il s'est écoulé 150 années de 1664 à 1814 pour la phase de

déclinaison occidentale croissante, et en donnant à chacune des trois autres des durées semblables on arrive à une période ou cycle de 600 ans.

La diminution de déclinaison qui s'est produite depuis 1814 à Paris, à Londres et, un peu avant ou après, dans une grande partie de l'Europe occidentale, peut donc être expliquée par l'hypothèse de la progression constante du pôle dans l'Ouest, qui cadre bien avec la marche réelle des divers phénomènes.

Quant à l'inclinaison à Paris, depuis l'origine des observations en 1660, ou mieux en 1671, où elle était de 75°, probablement à son maximum, sur le méridien de Paris, elle a été décroissant d'une manière continue, étant en 1814 à 68°36′ et en 1865 à 65°58′. La rétrogradation de la déclinaison n'a eu aucune influence sur sa marche, car, conformément à l'hypothèse de la rotation du pôle magnétique, il ne doit y avoir de renversement que lorsque le pôle passe par le méridien de Paris. Elle doit être la plus forte lorsque c'est en deçà du pôle, et la plus faible lorsque c'est au delà. Dans toutes les autres positions elle est en voie de décroissement dans l'hémisphère magnétique occidental, et d'accroissement dans l'hémisphère oriental. Relativement au chiffre auquel l'inclinaison pourrait s'abaisser lorsque le pôle magnétique serait arrivé sur le méridien de Paris à l'opposé du pôle terrestre, il semble qu'il devrait être inférieur d'une nouvelle quantité, à peu près égale à celle dont elle a varié de 1676 à 1814, soit de 6°24′. L'inclinaison, de 75° à son maximum, serait donc réduite à 62°12′ (ce chiffre doit être trop faible.)

Il est donc établi par les faits que, pendant l'intervalle séculaire et même plus que biséculaire qui vient de s'écouler, le système magnétique entier de l'Atlantique s'est déplacé dans une direction N.-O par rapport tant à Paris qu'au Cap de Bonne-Espérance.

Les physiciens semblent ne pas avoir recherché encore

pourqnoi la déclinaison s'est arrêtée en 1814 sans qu'il en ait été de même pour l'inclinaison, même en 1866. C'est cependant un fait des plus remarquables. Je viens, en appelant l'attention sur lui, d'en donner une explication plausible.

Il me semble qu'il serait fort difficile, pour expliquer ces divers effets, d'avoir recours à une hypothèse plus simple et plus satisfaisante que celle d'un *corps fusiforme* probablement ferrugineux, plus ou moins irrégulier, doué de la propriété magnétique à l'égal d'un barreau aimanté, dont les extrémités seraient alignées suivant une *corde* du sphéroïde terrestre, aboutissant aux pôles magnétiques actuels de la Terre ; corde placée à une certaine distance de l'axe terrestre et plus ou moins obliquement par rapport à lui. Quant au déplacement nécessaire pour expliquer celui de tout le système magnétique superficiel du globe vers l'Ouest, il suffirait, pour le comprendre, d'admettre que le corps fusiforme ou noyau magnétique excentrique, d'une densité plus forte que celle des masses qui entrent dans la composition du noyau fluide interne de la Terre, est entraîné un peu moins rapidement que l'écorce consolidée extérieure dans le mouvement de rotation diurne de l'Ouest à l'Est; d'une quantité qui serait $\frac{1}{600}$ de la vitesse de l'écorce terrestre à ses diverses latitudes; soit un retard par heure de $2^k,782$ à l'équateur et de $1^k,966$ par 45° de latitude. Les géologues avaient besoin d'une hypothèse simple pour se rendre compte des faits; il me semble que je l'ai trouvée.

Les physiciens ne sauraient méconnaître que cette hypothèse explique très simplement les deux faits capitaux les plus embarrassants dans l'état magnétique de la Terre : les variations séculaires de la déclinaison et de l'inclinaison, et qu'elle établit entre la marche spéciale de l'une et celle de l'autre une corrélation intime qui semble n'avoir pas encore été aperçue.

Dans le tiers de siècle qui a suivi, une douzaine de Travaux nouveaux sont venus à ma connaissance :

Mon Mémoire fut suivi d'une Note de M. Peslin (¹) *Sur la loi et la formule de la variation annuelle de la déclinaison et de l'inclinaison de l'aiguille aimantée à Paris ;* elle établissait une période semblable de 600 ans.

Le 6 août 1866, M. Renou, dans une Note à l'Académie (²) *Sur la variation séculaire de l'aiguille aimantée*, disait : « On a reconnu que son déplacement consiste en une oscillation de part et d'autre du méridien astronomique. A Paris, elle déclinait, en 1580, de 11° 30′ à l'Est ; elle coïncidait avec le méridien en 1660 ou 1665 ; son élongation occidentale a eu lieu en 1813 ou en 1815 ; on la verra de nouveau dans le méridien vers 1968. La période complète de son retour est de 488 ans, d'après M. Chazallon. » Il figurait une courbe comprenant la déclinaison et l'inclinaison, car, disait-il, « en réalité il n'y a ni aiguille d'inclinaison, ni aiguille de déclinaison isolément ; le mouvement vrai est celui d'un barreau libre de se mouvoir autour de son centre de gravité. »

En 1867, M. Rayet, dans une Note (³) *Sur la variation séculaire de l'inclinaison magnétique d'après les observations de Paris*, admit une période commencée dans le milieu du XVIIIᵉ siècle et se terminant *avec d'assez grandes incertitudes* par un minimum en 1945.

En 1869, M. Linder énonça à l'Académie (⁴) et dans une Note *Sur les variations séculaires du magnétisme terrestre*, les mêmes conclusions que les miennes, en les précisant encore plus, mais sans fixer la durée de la période.

En août 1870, M. Diamilla-Muller, dans ses *Études*

(¹) *Bull. intern. de l'Obs. de Paris*, Supplément, p. 246-249 ; 1866.
(²) *Comptes rendus*, 6 août 1866.
(³) *Annuaire de la Société météorologique de France*, t. XV ; 1867.
(⁴) *Comptes rendus*, 6 septembre 1869 ; et *Memoires de la Société des Sciences physiques et naturelles* de Bordeaux, t. VI ; 1869.

sur les variations diurnes (¹), ne sait si le globe de la Terre est magnétique par lui-même ou s'il est magnétique par l'influence d'une force étrangère; si c'est son action qui dirige l'aiguille aimantée, ou si cette action est produite par la grande cause qui régit tout notre système planétaire. Il suppose que le Soleil, en outre des rayons lumineux et calorifiques, envoie sur la Terre une quantité de rayons magnétiques, visibles ou invisibles, capables de produire les phénomènes du magnétisme terrestre. La position du pôle magnétique est dépendante de la position du pôle thermal, et par conséquent elle varie avec celle-ci. »

En 1871, Vallès (²), dans sa Note *Sur le mouvement séculaire de l'aiguille aimantée à Paris*, trouve une « révolution séculaire conique, à section elliptique, de l'aiguille aimantée; l'axe de cette surface conique ne serait pas dans le plan du méridien de Paris, mais dans un vertical faisant un angle de 5° vers l'Ouest ». Il admet pour la déclinaison et l'inclinaison une période unique de 500 ans, et donne dans une planche des courbes identiques aux miennes.

En 1876, M. Rayet (³) a établi pour la déclinaison une période de 580 ans, commencée en 1668 et se terminant en 1958. Il ajoutait que « les variations dans l'inclinaison ne sont pas inconciliables avec l'hypothèse que cet élément est sujet à une variation séculaire dont la période serait égale à celle de la déclinaison ». Mon collègue, pas plus que Vallès, n'avait eu connaissance de mon Mémoire.

En 1882, M. Schott, après avoir donné les déclinaisons observées dans l'Amérique du Nord, de 1609 à 1879, et une carte pour 1885, dit (⁴) : « La grande régularité du mouvement séculaire est due à des forces d'un caractère périodique, agissant pendant des siècles avec une grande régu-

(¹) *Recherches sur le magnétisme terrestre*, Florence, 1870.
(²) *Annuaire de la Société météorologique de France*, t. XIX; 1871.
(³) *Annales de l'Observatoire de Paris*, 1876, Mém. n° XIII.
(⁴) *Reports of the U. S. Coast and geodetic Survey*, 1882.

larité et sur de vastes surfaces. Aucun pas n'a encore été fait vers la découverte de la cause de ces variations. »

En 1885, L. Descroix ([1]) dit que, « en fixant à la moitié du XX[e] siècle la coïncidence du méridien magnétique avec le méridien astronomique, ses prédécesseurs, quoiqu'ils fussent partis de données discordantes, s'éloignent peu de la vérité, et qu'il n'est pas de toute nécessité qu'il y ait coïncidence d'époque pour le minimum de l'inclinaison. »

En 1890, M. Wilde présenta à la Société royale de Londres ([2]) son *Magnetarium* composé d'une masse intérieure et d'une enveloppe extérieure, indépendante, toutes deux magnétisées, imitant la marche du phénomène naturel et donnant une période de 960 ans.

En 1892, M. Felgentrœger, dans sa Thèse sur la déclinaison ([3]), conclut à une période de 477 ans, pour l'Europe. Il donne des courbes de Paris, Londres et le Cap, semblables aux miennes.

En 1895, M. L. Bauer, dans sa Thèse ([4]), établit les formules de 22 stations en faisant intervenir la déclinaison et l'inclinaison; mais sa conclusion est qu' « il n'est pas encore démontré qu'il existe une période séculaire commune à toute la Terre ». Dans ses deux planches, la courbe de chaque station comprend à la fois, comme pour M. Renou, la déclinaison et l'inclinaison, qui ont toujours été l'objet de deux courbes séparées pour moi, Vallès et M. Felgentrœger.

En 1899 et 1900, M. Mascart déclarait qu'on ne connaît actuellement aucun moyen pratique pour déterminer les périodes de l'aiguille aimantée. Après avoir décrit le

([1]) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris*, 1884, *Magnétisme terrestre*.

([2]) *In* MASCART, *Traité de Magnétisme terrestre*.

([3]) *Die längste nachweisbare säkulare Periode der erdmagnetischer Elemente*, Teil I; *Deklination*. Göttingen, 29 Juli 1891.

([4]) *Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Säkular-Variation des Erdmagnetismus*. Berlin, 12 Januar 1895.

Magnetarium de M. Wilde, il dit (¹) : « Il est remarquable que la marche du phénomène naturel soit suivie avec une grande approximation. Cet instrument est donc la réalisation d'une idée très ingénieuse qui peut avoir une grande influence sur la manière dont il convient d'interpréter le magnétisme terrestre. »

En 1900, Mme Clémence Royer (²) dit : « Nous ignorons encore si cette variation séculaire est périodique. Tout paraît jusqu'ici se passer comme si l'excursion des pôles magnétiques était la projection sur notre globe d'une courbe fermée dont le plan serait plus ou moins incliné par rapport au plan de l'écliptique et au plan de l'équateur. »

Je n'ai connaissance d'aucun Travail donnant la préférence aux courants électriques équatoriaux d'Ampère.

Les conclusions que M. Folgheraiter (³) a cru pouvoir tirer de son examen des vases étrusques, à magnétisme polaire, m'ont paru si étranges (⁴) que j'ai cru devoir examiner de nouveau la question du magnétisme terrestre. Après avoir revu ce que j'avais écrit en 1866 et les Travaux ultérieurs, j'ai cherché si les observations faites pendant les 35 années qui viennent de s'écouler confirment ou infirment la solution que j'avais proposée.

La marche lente de la déclinaison, de 1814 à 1840, dont la continuation n'était qu'une probabilité, était déjà devenue un fait accompli en 1866.

Depuis, la diminution a continué : pour la déclinaison d'une marche de plus en plus accélérée, et pour l'incli-

(¹) *Traité de Magnétisme terrestre*. Paris, 1900.

(²) *La Constitution du Monde*, p. 647.

(³) *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* 1896, 2 et 1899, 1. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, Genève, 1899.

(⁴) *Annuaire de la Société météorologique de France*, t. XLVII; 1899.

naison d'une marche de plus en plus ralentie; marches sinon réelles mais apparentes, comme le comporte pour Paris l'hypothèse de la rotation du pôle magnétique (Tableaux A).

Ce qui n'était qu'une probabilité en 1866 a donc acquis le caractère d'une certitude absolue 35 ans après, en 1900.

La marche décroissante de la déclinaison a été aussi régulière pendant 77 ans, après 1814, que l'avait été la marche croissante pendant les 78 années précédentes; en effet, la déclinaison, qui était passée de 15°40′, en 1736, à 22°34′ en 1814, avec une différence de 6°54, était redescendue à 15°35′ pendant le même laps de temps, de 1814 à 1891, avec une différence de 6° 59′.

N'y a-t-il pas là une régularité merveilleuse, une précision bien faites pour faire réfléchir les physiciens?

Si au bout de 75 ans la déclinaison est redevenue ce qu'elle était 77 ans auparavant, n'est-il pas logique d'admettre que 73 ans plus tard, en 1964, elle se retrouvera ce qu'elle était 72 ans auparavant, en 1664, c'est-à-dire nulle?

Aucune autre localité à la surface de la Terre ne possède une aussi longue série et ne peut par conséquent permettre de chercher des résultats comparables, c'est-à-dire une phase d'une durée bien déterminée. D'ailleurs une série de 200 années même serait insuffisante si elle ne comprenait pas une phase analogue à celle de 150 ans croissante de Paris, ou bien une inverse décroissante.

Ainsi la phase entière de 150 ans, de 1664 à 1814, avec une déclinaison de 22°34′, donne un cycle de 600 ans. En la partageant en trois parties égales de 50 ans, par suite de la marche de plus en plus ralentie de la déclinaison, au lieu du cycle de 600 ans on en aurait trois fort inégaux de 397, 540 et 1552 ans.

Une durée de 172 ans ayant 1814 pour milieu, soit de 1728 à 1900, n'ayant qu'une différence de 7° 16′, donnerait un cycle de 1065 ans. Une durée de 50 ans,

dans les mêmes conditions, de 1790 à 1840, n'ayant qu'une différence de 0° 40′ donnerait un cycle de 2500 ans.

	Années.		Déclinaisons.	Différences.		Cy
Phas. ent.	1664-1814	150	0°.00′ à 22°.34′	22°.34′ ou 1354′	9′.02	6
$\frac{1}{3}$	1664-1714	50	0.00 à 11.21	11.21 ou 681	13.62	3
$\frac{1}{3}$	1714-1764	50	11.21 à 19.40	8.19 ou 499	10.00	5
$\frac{1}{3}$	1766-1814	50	19.40 à 22.34	2.54 ou 174	2.54	15
durée	1728-1900	172	15.37 à 22.34	7.16 ou 420	5.07	10
durée	1790-1840	50	21.40 à 22.34	0.54 ou 54	2.16	25

On ne peut donc établir un véritable cycle de rotation qu'à la condition d'avoir une phase complète de déclinaison bien faite, comme celle de Paris, ou encore celle de Londres malgré ses lacunes.

Les autres séries ne pourraient fournir que des données fort variées dont la moyenne n'aurait aucune siguification, ce qui arrive pour celle de M. Felgentrœger.

Quant à l'inclinaison qui décroît depuis 230 ans, 1671, n'est-il pas probable qu'elle continuera de décroître, au moins encore pendant 63 ans jusqu'en 1964, complétant ainsi une phase unique décroissante de 300 ans, de même durée et parallèle à deux de 150 ans pour la déclinaison, l'une croissante et l'autre décroissante, comme le veut l'hypothèse de la rotation?

La régularité de la marche tant croissante que décroissante de la déclinaison et de celle décroissante de l'inclinaison sont établies dans les Tableaux B, qui donnent ces deux éléments, depuis l'origine des observations, par périodes lustrales sur lesquelles les variations diurnes et les perturbations ont bien peu d'influence (*fig.* I).

Lorsqu'il y a des lacunes, un chiffre entre parenthèses indique le nombre d'années employées à établir la moyenne lustrale. Quelques observations d'inclinaison à Londres (L) ont été consignées avec une diminution de 2°.

J'y ajoute sous la même forme lustrale, pour montre

leur concordance, les séries de Bruxelles et de Londres à partir de 1814 dans le Tableau B (*fig.* II et III).

Quant au pôle magnétique, d'après le taux de 36′ par année, 71 ans après 1830, en 1901, il devrait être par 141° 7′W. au-delà de l'embouchure de la rivière Mackenzie; mais, malgré l'appel de M. Peslin, des observations directes n'ont pas été faites.

Toutefois il est deux autres voies pour obtenir des données approximatives : l'une est la ligne sans déclinaison établie pour 1885 par M. Schott dans les États-Unis, du cap Fear au lac Supérieur; prolongée en ligne droite vers le N.-O., elle couperait le 70° par 112° O., 13° à l'ouest de Boothia Felix, et le 75° par 122°.

L'autre est l'utilisation des déclinaisons observées en 1880 dans l'Alaska et consignées dans le Travail de M. Schott. La forte inclinaison orientale observée à la Pointe Barrow par 71° 15′ établit déjà que le pôle magnétique ne se trouve plus sur le 70° comme à Boothia Felix, mais qu'il est rejeté dans le Nord, peut-être au delà du 75°, qu'on pourrait prendre pour sa latitude actuelle approximative. Les stations, au nombre de huit, forment deux groupes :

D'abord à l'extrémité N.-O., sur l'océan Glacial et la mer de Behring, où les stations sont au nombre de trois. Les lignes de leur déclinaison prolongées dans le N.-E. en ligne droite sur le point attractif, le pôle magnétique, coupent le 75° aux longitudes approximatives suivantes :

	Longitude.	Latitude.	Déclinaison.	Longitude approx.
	° ′	°	° ′	°
Pointe Barrow.....	159.20	71.15	35.37	150
Ile Chamisso	164.08	66.15	26.49	150
Port Clarence	168.39	65.17	22.45	156

La moyenne des trois directions aurait donc coupé le 75° par 152° en 1880. Une observation faite à Chamisso en 1895 indiquerait pour cette année 146°.

Ensuite sur la côte méridionale de l'Alaska, où il y a cinq stations dont les lignes coupent le 75° aux longitudes approximatives suivantes :

	Longitude.	Latitude.	Déclinaison.	Longitude approx.
	° ′	° ′	° ′	°
Ounalaska, Iliuliuk.	168.52	53.52	18.38	153
Saint-Paul Kadiak..	154.41	57.48	25.09	133
Port Etches (1874).	148.57	60.20	29.09	127
Port Mulgrave.....	142.05	59.33	30.00	119
Sitka..............	137.39	57.02	29.05	113

La moyenne de ces cinq observations indique donc la position du pôle magnétique vers 129° de longitude occidentale en 1880 ; la même que celle qui résulterait d'une progression vers l'ouest du pôle magnétique, continuant avec la même régularité, celle qui a été constatée pendant les 168 années, 1664 à 1814.

Et comme à la Pointe Barrow une inclinaison de 81°28 a été constatée en août 1883, il est évident que le pôle magnétique est actuellement fort éloigné dans l'ouest de Boothia Felix, où il se trouvait en 1830 par 99° 7′.

L'expédition norvégienne qui se prépare fixera l'année prochaine sa position précise.

Il y a là une coïncidence des plus remarquables qui, pour les partisans de l'hypothèse de la rotation du pôle magnétique, équivaut à une démonstration complète et qui, à l'égard des partisans des courants électriques équatoriaux, permet de leur rappeler la phrase d'Arago de 1827 : « C'est une circonstance de plus dont il faudra que rendent compte ceux qui essaieront de remonter à la cause jusqu'ici entièrement inconnue (pour eux) de ces singuliers mouvements. »

La confirmation des probabilités émises pour la fin du XIXe siècle, il y a 35 ans, ne donne-t-elle pas une haute valeur à celles subséquentes pour le XXe siècle et les suivants ? Et qui pourrait affirmer que, à partir de 1964, la déclinaison et l'inclinaison, qui avaient marché jusque-

là dans l'ouest du méridien de Paris, ne reprendront pas une marche dans l'Est, ainsi que cela avait lieu depuis la naissance des observations, en 1541 jusqu'en 1664, c'est-à-dire pendant 123 ans; et que, en 2264, elles ne seront pas revenues dans la situation de 1664, antérieure de 600 ans?

Si 26 années d'observations après 1814 avaient suffi à J. Lathrop et 52 à moi et à M. Peslin pour mettre en avant l'hypothèse de la rotation du pôle magnétique, 87 années ne doivent-elles pas suffire pour la transformer en *quasi-certitude*, surtout après la construction du Magnetarium de M. Wilde, qui la reproduit matériellement?

Arago, dans son Mémoire posthume de 1854, après avoir dit : « Il faut donc se résigner, à l'époque actuelle, à réunir les mesures qui serviront de bases aux recherches de nos successeurs », ajoutait : « Faudra-t-il supposer, avec Halley, qu'il existe dans l'intérieur de la terre des *molécules* mobiles? » N'est-ce pas un véritable pressentiment de ce qui paraît bien finir par être établi?

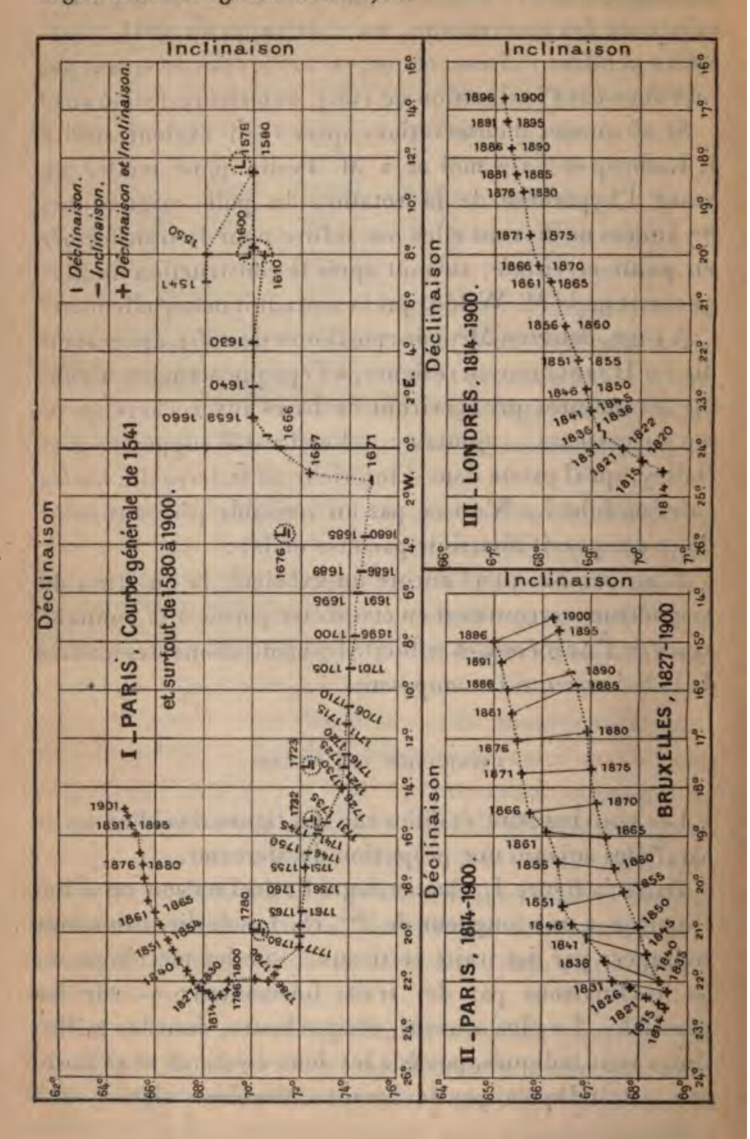
Il me semble qu'à l'aurore du xxe siècle la question du magnétisme terrestre est en état d'être portée à la connaissance de l'Académie et sollicite les méditations des maîtres de la Science qui la composent.

EXPLICATION DES FIGURES.

Les courbes sont établies sur des lignes méridiennes et parallèles suivant une projection de Mercator.

Dans la figure I, chaque degré de déclinaison ou d'inclinaison a une longueur de $3^{mm},15$. Les déclinaisons sont indiquées par des traits verticaux | sur les méridiens, et les inclinaisons par des traits horizontaux — sur les parallèles. Le plus souvent, chaque lustre, dont les millésimes sont indiqués, possède les deux éléments et sa position est indiquée par la réunion des deux signes, une croix +.

Dans les figures II et III l'échelle est double, et chaque degré a une longueur de $6^{mm},30$.



TABLEAUX A. — *Éléments magnétiques annuels.*

Paris.			Londres.		
Déclinaison.	Inclinaison.	Int. hor.	Déclinaison.	Inclinaison.	Int. hor.
18°.41′,8	65°.53′,7	»	20°.28′,0	68°.01′,3	0,1771
— 31,6	— 47,5	»	— 20,5	67.57,2	—1776
— 24,0	— 41,8	»	— 13,1	— 56,5	—1777
— 16,3	— 43,9	»	— 4,1	— 54,6	—1780
»	»	»	19.53,0	— 52,4	—1782
17.56,7	»	»	— 41,9	— 50,2	—1785
»	»	»	— 36,8	— 47,9	—1787
— 33,0	— 28,0	»	— 33,4	— 45,6	—1791
— 29,8	— 24,5	»	— 28,9	— 43,6	—1795
— 26,2	— 37,0	0,19216	— 21,2	— 42,3	—1795
— 19,7	— 37,4	0,19326	— 8,3	— 40,9	—1797
— 12,7	— 36,7	»	18.57,2	— 39,6	—1799
— 5,8	— 33,4	»	— 49,3	— 38,1	—1801
16.56,4	— 31,8	»	— 40,5	— 36,9	—1803
— 51,8	— 29,5	»	— 32,6	— 35,6	—1804
— 43,5	— 29,8	»	— 27,1	— 34,6	—1805
— 37,6	— 28,6	»	— 22,3	— 34,1	—1804
— 23,9	— 18,2	0,19360	— 15,0	— 31,6	—1810
— 17,3	— 19,2	—19349	— 7,6	— 29,6	—1812
— 10,2	— 17,3	—19363	— 1,7	— 27,8	—1816
— 4,0	— 16,0	—19365	17.54,5	— 27,0	—1816
15.57,2	— 15,9	—19371	— 49,1	— 26,2	—1818
— 52,2	— 14,9	—19413	— 40,4	— 25,4	—1820
— 47,4	— 13,7	—19441	— 34,9	— 24,1	—1821
— 41,3	— 12,0	—19461	— 28,6	— 22,9	—1823
— 35,8	— 10,7	—19482	— 23,4	— 21,4	—1825
— 30,6	— 9,1	—19512	— 17,4	— 19,9	—1827
— 24,0	— 8,7	—19531	— 11,4	— 17,8	—1829
— 17,9	— 6,2	—19554	— 4,6	— 17,3	—1829
— 12,5	— 4,1	—19583	16.57,4	— 16,0	—1832
— 6,5	— 3,0	—19598	— 51,8	— 15,0	—1833
— 1,4	— 1,1	—19620	— 45,9	— 13,4	—1836
14.55,9	64.59,9	—19650	— 39,2	— 11,8	—1838
— 52,0	— 57,5	—19681	— 34,2	— 10,2	—1842
— 47,9	— 55,3	—19710	— 29,0	— 8,5	—1844
— 43,8	— 51,9	—19755	»	»	»

Bruxelles et Uccle.

Périodes.	Déclinaison.	Inclinaison.	Périodes.	Déclinaison.	Inclinaison
1866	18°33',6	67°16',3	1884	15°43',7	»
1867	— 24,6	— 14,8	1885	— 35,9	»
1868	— 15,3	— 11,0	1886	— 28,9	»
1869	— 6,9	— 10,2	1887	»	»
1870	17.58,4	— 11,0	1888	»	»
1871	— 51,1	— 7,9	1889	»	»
1872	»	— 8,3	1890	»	»
1873	— 37,1	— 5,7	1891	»	»
1874	»	66.58,9	1892	»	»
1875	— 19,4	— 56,0	1893	»	»
1876	— 13,7	— 58,4	1894	»	»
1877	16.48,2	»	1895	14.40,5	66°25'
1878	— 41,7	»	1896	— 35,5	— 24,0
1879	— 30,7	»	1897	— 29,7	— 19
1880	— 20,7	»	1898	— 24,2	— 18
1881	— 8,4	»	1899	— 20,4	— 15
1882	— 0,0	»	1900	— 16,0	— 11
1883	15.52,6	»	1901	— 11,0	— 6

TABLEAUX B. — *Éléments magnétiques lustraux.*

		Londres.		Bruxelles.	
1814	(1)	24°21'			
1815-20	(6)	— 16	(2) 70°34'		
1821-23	(3)	— 10	— 04	(2) 22°27'	68°54'
1831	(1)	— 00	(2) 69.42	(4) 22.13	— 41
1836-38		»	(5) — 20	21.59	— 26
1841-45		23.11	(3) — 00	— 25	— 12
1846-50		22.43	68.55	20.47	67.57
1851-55		— 07	— 44	— 08	— 47
1856-60		21.28	— 30	19.37	(4) — 33
1861-65		20.29	— 08	— 03	— 24
1866-70		— 12	67.56	18.16	— 12
1871-75		19.32	— 46	(3) 17.36	— 04
1876-80		18.37	— 38	16.43	(1) 66.57
1881-85		— 15	— 32	15.53	»
1886-90		17.41	— 25	(1) — 30	»
1891-95		— 11	— 18	(1) 14.40	(1) — 25
1896-00		16.40	— 12	— 25	— 17
1901		»	»	— 11	— 06

RECHERCHES SUR LA LOI DE BOYLE APPLIQUÉE A DE TRÈS BASSES PRESSIONS;

PAR M. A. BATTELLI (1).

---

1. Il est établi qu'aucun gaz ne suit exactement la loi de Boyle entre des limites très étendues de pression : les Travaux de Recknagel, de van der Waals, de Clausius, etc., relatifs aux divergences des gaz à l'égard de cette loi, sont universellement connus. En se basant sur les principes de la théorie cinétique et en tenant compte de la viscosité des gaz et du volume occupé par les molécules, on a proposé des formules résumant les résultats expérimentaux mieux que la simple formule $pv =$ const. Enfin, pour expliquer les anomalies constatées à de hautes pressions, on a établi des formules du type

$$(p + a)(v - b) = \text{const.}$$

dans lesquelles a et b sont quelquefois considérés constants, d'autres fois dépendant du volume et de la température.

En se rapportant à cette même théorie cinétique, il n'y avait aucun indice (d'après les hypothèses faites jusqu'à ce jour) permettant de supposer que, avec les gaz appelés *permanents*, la loi de Boyle pouvait subir des déviations à de très basses pressions et à la température ordinaire. Si des déviations se produisaient, on les attribuait à des propriétés de la matière différentes de celles observées dans la théorie cinétique.

Des expérimentateurs distingués ont fait récemment des recherches qui semblaient démontrer l'inexactitude de la loi de Boyle à de basses pressions; par contre, les recherches faites en même temps par des expérimenta-

---

(1) Extrait du *Nuovo Cimento*, 5e sér., t. I, p. 5 et 81.

teurs également estimés, concluraient à la validité de la loi dans les limites des erreurs d'observation.

La différence des résultats obtenus peut tenir à plusieurs causes : aux méthodes et aux appareils employés, à la pureté ou plutôt à la sécheresse des gaz étudiés, peut-être aussi à la couche gazeuse superficielle condensée sur les parois du récipient servant à l'expérience.

Il est nécessaire qu'une étude se flattant de donner la solution certaine du problème soit précédée d'une analyse soignée des travaux antérieurs. Pour établir une méthode à l'abri de toute objection, il faut expliquer et discuter les modes d'opération pouvant éveiller des doutes. C'est ce que j'ai tenté de faire dans ces recherches, et je crois avoir atteint le but proposé, soit par l'excellent fonctionnement des appareils employés, soit par les longs et minutieux soins observés.

Une brève revue critique des recherches antérieures aux miennes fera mieux comprendre les conditions du problème.

Revue critique.

2. Quelques-unes des méthodes suivies pour déterminer la loi de la compressibilité des gaz sont directes, d'autres indirectes. Les premières consistent essentiellement à mesurer les pressions présentées par une masse de gaz de plus en plus petite dans deux volumes connus et constants, ou à observer de quelle façon varie la pression d'une masse constante de gaz lorsque son volume change d'une manière connue. Avec les méthodes indirectes, on déduit la loi de la compressibilité de celle de la dilatation au moyen de l'élévation de la température.

Les premières expériences faites dans le but de vérifier la loi de Boyle au-dessous de 1^{atm} furent celles de Regnault (¹) : après trois mesures accomplies entre 760^{mm}

(¹) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XXI, p. 139; 1847.

et 300^{mm} de Hg, il déduisit que l'air ne se conformait pas à la loi.

Toutefois, les divergences qu'il trouva furent si faibles qu'il les considéra dues à des erreurs d'observation.

3. En 1874, Siljeström [1] entreprit une série assez étendue de mesures pour vérifier la loi de Boyle à des basses pressions au moyen d'une méthode dont le principe avait été indiqué par Regnault. Cette méthode présentait l'immense avantage de ne nécessiter ni mesures de volumes, ni corrections appréciables pour la capillarité. Elle demandait seulement de mesurer la pression P exercée par une masse de gaz contenue dans deux récipients communicants V et V'; la pression P', assez moindre de P, qui demeurait dans le récipient V' quand on l'avait isolé de l'autre, et par une pompe on avait extrait une portion du gaz; enfin la pression P'' qui se trouvait quand on ouvrait la communication entre les deux récipients. Un simple calcul prouvera que, si la loi de Boyle était exacte, on devrait avoir

$$\frac{P - P'}{P'' - P'} = \frac{V + V'}{V};$$

d'où, en partant de la nouvelle pression P'', et en répétant les mesures sus nommées, on devrait avoir

$$\frac{P - P'}{P'' - P'} = \text{const.},$$

quelle que fût la pression initiale.

Siljeström étudia la manière de se comporter de l'air, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique à des pressions entre 1^{atm} et 7^{mm} pour le premier de ces gaz, entre 1^{atm} et 18^{mm} pour les autres. Il trouva que le rapport sus-indiqué, au lieu de rester constant, décroissait continuellement; il trouva aussi que les gaz

(1) *Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 451; 1874.

tendraient à atteindre une limite à laquelle la densité s'annulerait à une pression déterminée.

Mais le résultat indiqué ne semble pas devoir être pris en grande considération, le tube portant au manomètre et le tube de communication entre les récipients V et V' n'ayant pas été protégés des variations de température et les moyens employés pour les lectures au manomètre à l'air libre et au baromètre étant tout à fait insuffisants, puisqu'ils permettaient à peine d'apprécier les dixièmes de millimètre. De plus, les volumes V et V' ne pouvaient être tenus absolument constants, car dans le procédé employé par Siljeström les erreurs inévitables provenant des changements de la température d'une expérience à l'autre s'accumulaient dans les mesures successives.

En effet, les divergences trouvées dans les valeurs de $\frac{P - P'}{P' - P''}$ sont toutes inférieures à 0,007, tandis que l'erreur probable admise par Siljeström dans ses mesures, à une pression au-dessous de 7^{mm}, atteint à 0,005.

4. Van der Ven [1] employa la même méthode que Siljeström, mais disposa l'appareil de telle sorte que toutes les parties occupées par le gaz se trouvassent à la température de la glace fondante, et il rendit les mesures successives indépendantes les unes des autres. Il trouva que, si l'on doublait le volume d'une quantité limitée d'air à une pression inférieure de la troisième part de la pression atmosphérique, cet air se comportait comme si son élasticité allait en diminuant.

Les mesures de van der Ven sont certainement plus dignes de considération que celles de Siljeström, puisqu'il substitua un manomètre différentiel au manomètre à air libre et au baromètre. Toutefois, le manque de vide absolu dans la chambre barométrique et le déplacement du zéro dans un tel manomètre, la dépression capillaire et les variations de la température d'une série d'expériences à

[1] *Arch. du Musée Teylor*, 2e série, vol. III, p. 349; 1890.

l'autre sont autant de causes d'erreur qui ont pu falsifier les résultats des mesures. Van der Ven lui-même fait mention de quelques-unes de ces causes d'erreur, mais d'après ses calculs elles ne serviraient pas à expliquer les divergences observées. A la suite de nouvelles recherches, il attribua ces divergences aux variations de volume que subissaient les récipients renfermant les gaz, grâce à l'excès de la pression extérieure. En effet, en tenant compte de la diminution réellement subie par un tel volume, la loi $pv =$ const. se trouvait exactement suivie par l'air jusqu'à des pressions de $0^{atm},04$.

Mais on ne peut pas non plus tirer une conclusion absolument certaine de ces expériences; à toutes les causes d'erreur sus nommées s'ajoute encore l'incertitude suscitée par l'emploi du manomètre différentiel à mercure pour la mesure des pressions.

5. Les expériences faites par Mendeleeff seul [1], ou en collaboration avec Kirpitschoff [2] et avec Hemilian [3], sont presque contemporaines de celles de Siljeström.

La méthode employée consistait à déterminer la pression que présentait une masse invariable de gaz dans des volumes de plus en plus grands. Pour obtenir l'augmentation de volume, on soustrayait peu à peu du mercure au récipient contenant le gaz, et en pesant le mercure extrait on pouvait déterminer le volume. Les mesures fournissaient ainsi une série de valeurs permettant de juger si le produit pv demeurait constant ou non en face des changements de la pression. Avec cette méthode, Mendeleeff constata des variations de pv dans des directions opposées à celles signalées par Siljeström. Ces expériences ne peuvent non plus être tenues pour décisives, car i est impossible d'admettre que le niveau atteint par le colonnes de mercure ait effectivement été noté ave

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 412; 1876.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. II, p. 427; 1874.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 111; 1876.

l'exactitude de $\frac{1}{1000}$ de la valeur mesurée et que la température du gaz ait été appréciée à moins de $\frac{1}{1000}$ de degré, comme l'affirme Mendeleeff.

En effet, la diffraction et la capillarité procurent dans l'évaluation de la pression des erreurs très supérieures à $\frac{1}{1000}$; et il est bien difficile que la différence entre la température du thermomètre et la température moyenne de la masse gazeuse ne surpasse pas le $\frac{1}{1000}$ de degré que l'on appréciait au thermomètre. Du reste, un léger défaut dans le vide manométrique et la différence de $\frac{1}{200}$ de millimètre dans l'évaluation de la pression suffiraient à expliquer les divergences observées par Mendeleeff.

6. Amagat ([1]) fit une série de recherches très soignées au moyen d'une méthode semblable à la précédente, mais avec des appareils mieux disposés.

Il employa un récipient formé de deux ballons de verre B, B', réunis entre eux et munis d'un baromètre différentiel; ces récipients communiquaient à leur partie inférieure avec un long tube A plongé dans une petite cuvette profonde, qui pouvait s'élever et s'abaisser. En outre, les deux récipients étaient en relation avec une pompe Sprengel. Toutes les parties occupées par le gaz étaient plongées dans d'abondants bains d'eau munis d'agitateurs, à l'exception d'un mince tube de cuivre qui faisait communiquer les récipients B, B' avec la pompe et avec le baromètre différentiel.

Le volume des récipients, du tube de cuivre et de la chambre à gaz du baromètre différentiel avait été soigneusement déterminé.

L'expérience consistait à introduire le gaz dans l'appareil et à le porter à la pression voulue au moyen de la pompe.

La pompe séparée de l'appareil, on déplaçait la petite

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII, p. 270, 1876; 5e série, XXVIII, p. 480, 1888.

cuvette profonde jusqu'à ce que le mercure arrivât au-dessous d'un signe *m* fait dans le tube A; le gaz occupait alors le volume des deux récipients B, B', du tube de cuivre et de la chambre à gaz du manomètre. Après avoir évalué la pression, on soulevait la petite cuvette jusqu'à ce que le mercure ne remplît plus le récipient B, et l'on réglait la cuvette du baromètre différentiel de telle façon que, même dans la chambre à gaz du baromètre, le niveau du mercure retournât au point initial. En évaluant la nouvelle pression, on avait toutes les données nécessaires pour calculer le rapport $\frac{PV}{P'V'}$.

Amagat indique les précautions prises pour évaluer la pression en éliminant les erreurs de la diffraction et de la capillarité, et insiste sur le fait que ces erreurs sont les plus redoutables. En tenant compte de toutes les corrections, Amagat trouva que, jusqu'à des pressions d'environ 2^{mm} de Hg, le rapport $\frac{PV}{P'V'}$ présentait des valeurs peu différentes de l'unité. Avec l'air et le CO^2 ces valeurs étaient quelquefois supérieures, d'autres fois inférieures à l'unité, avec l'hydrogène toujours inférieures; mais les différences entre $\frac{PV}{P'V'}$ et l'unité étaient si faibles avec les trois gaz que Amagat les considéra comme dérivant d'erreurs d'observation inévitables.

Cette conclusion d'Amagat démontre toujours plus la nécessité d'exécuter (dans des recherches aussi délicates) les mesures de la pression avec une exactitude tenant compte des plus petites fractions de millimètre. Une telle exactitude ne peut être obtenue avec le manomètre différentiel à mercure, malgré des soins aussi minutieux que ceux observés par Amagat dans ses déterminations.

7. Fuchs [1] aboutit à des résultats différents. Il mesura les pressions présentées par une masse constante de

(1) *Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 430; 1888.

gaz dans trois volumes connus, représentés par trois petits ballons communicants et contenus dans un grand récipient d'eau, afin de maintenir autant que possible la température uniforme.

Fuchs arriva à la conclusion que la loi de Boyle ne définit pas en général un état limite dont les gaz s'approcheraient à la suite de la croissance de la raréfaction; elle représente seulement un passage des divergences positives aux divergences négatives. Ce passage aurait lieu pour l'air (à la température de 0°) à une pression d'environ 500^{mm}, mais ne se produirait pas pour le CO^2 et pour l'H^2S entre les limites des pressions employées par Fuchs. L'hydrogène présenta des divergences si faibles que l'on peut presque, d'après Fuchs, le considérer comme un gaz parfait.

On peut voir sur le Tableau résumant les résultats de Fuchs que les valeurs du produit pv, à des pressions comprises entre 1000^{mm} et 250^{mm} de Hg, varient pour l'air à moins de 12 sur 10000 et pour le CO^2 toujours à moins de 6 pour 1000. Les valeurs de $\frac{pv}{p'v'}$ varient par conséquent de 1,00008 à 1,001 pour l'air et de 1,001 à 1,006 pour le CO^2.

Il faut remarquer que des divergences plus grandes observées pour l'air furent justement attribuées par Amagat à des erreurs d'observation; il avait cependant mesuré la pression avec des précautions qui lui permettaient une exactitude de $\frac{1}{200}$ de millimètre. Les divergences trouvées par Fuchs, non seulement pour l'air, mais encore pour le CO^2, peuvent aussi être considérées dues à des erreurs d'expérimentation, puisqu'il ne pouvait compter que sur une précision maxima de $\frac{1}{50}$ de millimètre. Fuchs constata au contraire, avec l'hydrogène sulfureux, que les valeurs du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ comprises entre 1,003 et 1,0251 présentaient des divergences passablement grandes et suf-

fisantes pour faire supposer que ce gaz ne suivait pas la loi de Boyle entre les pressions de 1000^{mm} et 250^{mm}.

8. Les recherches susmentionnées tendraient à prouver dans leur ensemble que l'air, le CO^2 et l'hydrogène suivraient la loi de Boyle à des pressions de quelques millimètres de mercure. D'autres recherches montreraient au contraire qu'à des pressions inférieures à 1^{mm}, l'oxygène non seulement s'éloignerait de cette loi, mais qu'à une pression d'environ $0^{mm},7$ il présenterait une discontinuité dans la courbe représentant les fluctuations des valeurs de pv en relation avec des changements de la pression.

Je veux faire allusion aux expériences de Bohr (1), qui furent exécutées avec un appareil consistant en deux cloches graduées, renversées sur deux cuvettes de mercure communiquant entre elles. Cet appareil permettait de faire prendre à l'oxygène des volumes différents bien déterminés; on pouvait mesurer la pression au moyen de la différence de hauteur présentée par le mercure entre la cloche contenant l'oxygène et l'autre cloche servant de baromètre.

Bohr ayant écarté les causes possibles d'erreur, les mesures exécutées par lui paraissent certaines; elles concluent qu'à des pressions supérieures à $0^{mm},70$ on peut représenter la compressibilité de l'oxygène au moyen de l'équation

$$(p + 0,109)v = K,$$

et à des pressions inférieures à $0^{mm},70$ par l'équation

$$(p + 0,070)v = K'.$$

L'anomalie qui se présente à la pression de $0^{mm},7$, et qui paraît due à un changement dans l'agrégation moléculaire de l'oxygène, consiste en ce fait que, lorsque cette pression est atteinte, aucune diminution de pression ne correspond à une augmentation de volume, jusqu'à ce que

(1) *Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 459; 1886.

ce volume ait dépassé une certaine valeur. Si, au contraire, on part d'une pression inférieure à $0^{mm},7$ et que, lors de la diminution du volume, on passe à une pression supérieure, par exemple $0^{mm},8$, cette pression ne reste pas constante; en l'espace de 3 à 5 heures elle descend à une valeur inférieure environ du 10 pour 100 de la pression initiale.

Les expériences de Bohr furent faites avec un grand soin, et la méthode qu'il employa pour faire les lectures était très ingénieuse; il faut toutefois remarquer que ces expériences ne sont pas exemptes de l'erreur due à la dépression capillaire, Bohr s'étant servi de deux tubes très larges, un comme baromètre, et l'autre pour contenir le gaz raréfié.

Cette erreur apporte une diminution dans la valeur de pv; néanmoins on ne peut attribuer l'anomalie observée aux erreurs expérimentales, puisqu'elle fut constatée également par Baly et Ramsay dans des expériences que nous citerons dans la suite. Campetti ([1]) répéta les expériences de Bohr avec une méthode un peu différente (c'est-à-dire en comparant la manière de se comporter de l'hydrogène avec celle de l'oxygène), et arriva à des résultats analogues. Cette anomalie semble donc être due, comme il est dit ci-dessus, à un changement qui se produit dans la constitution de l'oxygène.

9. Les résultats des quelques expériences de Krajewitsch ([2]) prouveraient contre la validité de la loi de Boyle à des basses pressions. Cet expérimentateur détermina une différence de pression entre deux couches d'une colonne d'air, dont la distance verticale était d'environ 27^{m} et trouva qu'au commencement une telle différence disparaissait vite. Avec une tension de quelques dixièmes de

([1]) *Atti R. Acc. di Torino*, t. XXXI, p. 52; 1895.

([2]) *Journ. russ. Chem. phys.*, t. XIV, p. 395; 1882 (*voir* aussi *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. II, p. 582; 1888).

millimètre, l'équilibre ne s'établissait qu'après environ une heure et, quand la raréfaction était extrême, une différence de 2^{mm} à 6^{mm} persistait pendant plusieurs jours dans le manomètre. La même différence entre des couches également distantes, mais prises dans un tube horizontal, s'équilibrait après 24 heures seulement. Krajewitsch conclut de cette expérience que l'élasticité de l'air décroît plus rapidement que celle de la masse gazeuse qui reste dans le volume primitif de l'appareil, et que, par conséquent, l'air ne suit pas la loi de Mariotte à de faibles pressions.

La pression atteinte par Krajewitsch est plus basse que celle à laquelle aboutirent les autres expérimentateurs précédemment cités; on ne peut probablement pas étendre à ses résultats la conclusion qui se déduisait des recherches minutieuses d'Amagat. Il ne semble pourtant pas que le résultat de Krajewitsch puisse être accepté sans une autre preuve plus directe, car il est impossible d'empêcher les différences de température entre les diverses couches d'air contenues dans le long tube employé pour ces expériences.

De telles différences, certainement inévitables, devaient être plus grandes dans le tube vertical que dans l'horizontal.

10. Pour se soustraire à la grande difficulté que présentent les mesures de pression, surtout avec la croissance de la raréfaction, on imagina d'autres méthodes pouvant servir à étudier indirectement la loi de Boyle à de très basses pressions, et l'on eut recours à la mesure de la dilatation thermique. Il est en effet certain que, si le coefficient de dilatation du gaz varie avec la température, le produit pv doit varier avec la pression, et la loi de Boyle ne doit pas être suivie.

L'étude de la dilatation thermique des gaz à des pressions inférieures à 1^{atm}, qui n'avait été faite que par

Regnault jusqu'à 109^{mm}, fut reprise par Melander [1] avec l'air, l'anhydride carbonique et l'hydrogène. Il élimina l'erreur pouvant provenir, dans la méthode de Regnault, de la correction des résultats rendue nécessaire par le fait qu'une portion de gaz demeurait dans le manomètre à la température de l'air ambiant. Pour obtenir ce résultat, il opéra de manière que le gaz, en se dilatant, entrât dans un récipient maintenu à la même température que celui dans lequel il était primitivement enfermé.

Melander conclut des mesures exécutées que les coefficients de dilatation de l'air et du CO^2 passent par un minimum, à 232^{mm} pour l'air et à $76^{mm},2$ pour le CO^2; au contraire, pour l'hydrogène il n'y a pas d'inversion, mais le coefficient augmente toujours.

Ces résultats prouveraient que le produit pv diminue pour l'air et le CO^2 avec la diminution de la pression, contrairement à ce qu'avaient conclu Siljeström et Mendeleef.

Il n'est pas d'ailleurs certain que les gaz employés par Melander fussent absolument purs et secs; et il est bien connu qu'une faible portion de CO^2 ou de vapeur d'eau qui puissent se trouver sur les parois du récipient, à la diminution de la pression peut altérer considérablement les résultats. En outre, ces expériences soulèvent d'autres doutes provenant des variations de volume que pouvaient subir les récipients employés quand variait l'excès de pression de l'extérieur à l'intérieur.

11. Les expériences plus récentes pour vérifier la loi de Boyle à de très basses pressions au moyen de la méthode indirecte de la dilatation thermique furent faites par Baly et Ramsay [2], qui atteignirent des pressions beaucoup plus basses que celles où étaient parvenus les autres expérimentateurs.

---

(1) *Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 136; 1892.

(2) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXVIII, p. 301; 1894.

La méthode de Baly et Ramsay consistait à introduire le gaz raréfié dans deux éprouvettes de Mac Leod communiquant entre elles, à chauffer une des éprouvettes jusqu'à une température élevée et connue, puis à les fermer toutes les denx. Après le refroidissement on lisait la pression dans les deux éprouvettes, et les valeurs des volumes et des pressions qu'on déterminait dans toutes ces opérations fournissaient les données nécessaires pour trouver le coefficient de dilatation du gaz.

Baly et Ramsay apportèrent la plus grande attention à la préparation du gaz, dont la pureté était reconnue au moyen du spectre lumineux obtenu par la décharge électrique dans un tube de Geissler réuni à l'appareil; la pureté du gaz était contrôlée durant toute l'expérience.

Les volumes du gaz dans les deux éprouvettes étaient toujours ramenés aux mêmes divisions; il n'y a donc pas à redouter d'erreurs dérivant de la mesure du volume, et toute la certitude de l'expérience dépendait de la mesure de la pression. Baly et Ramsay la déterminaient à moins de $0^{mm},1$.

Les résultats qu'ils obtinrent sont les suivants :

Le coefficient de dilatation de l'hydrogène est normal $(\frac{1}{273,5})$ jusqu'à la pression de $0^{mm},1$, puis diminue avec la diminution de la pression, jusqu'à atteindre $\frac{1}{300,5}$ à une pression de $0^{mm},077$.

Le coefficient de dilatation de l'oxygène est inférieur au normal, étant environ $\frac{1}{262}$ jusqu'à 4^{mm}; il croît jusqu'à $\frac{1}{233}$ à une pression de $1^{mm},4$; à $0^{mm},7$, il est irrégulier, mais à des pressions inférieures il devient plus constant, montrant même une tendance à croître avec la diminution de la pression.

L'azote a un coefficient inférieur au normal, c'est-à-dire de $\frac{1}{304}$, à des pressions entre 5^{mm} et 1^{mm}; il diminue à des pressions inférieures comme pour l'hydrogène.

Le maintien du CO^2 semble pareil à celui de l'O et de l'Az, mais il n'est pas possible d'obtenir des résultats

dignes de confiance à de basses pressions avec ce gaz, par suite de la grande tendance qu'il a à se condenser sur les parois du verre.

Les résultats obtenus par Baly et Ramsay confirment donc ceux de Siljeström et de Mendeleef; ce fait est d'une grande importance, car il paraîtrait que de telles mesures, faites avec la méthode indirecte et conduites avec des soins spéciaux, infirmeraient les résultats obtenus par Amagat après des soins également minutieux.

Les recherches de Baly et Ramsay sont de plus très importantes par l'étude qu'elles contiennent sur le comportement des éprouvettes de Mac Leod; certaines particularités résultant de cette étude pourraient aussi rendre compte des divergences entre les résultats obtenus par Baly et Ramsay et ceux d'Amagat.

Baly et Ramsay trouvèrent qu'en enfermant de l'air dans une des éprouvettes et en mesurant la pression qui correspondait à des volumes de plus en plus divers, le produit pv variait de 100 à 9,427; au contraire, si l'éprouvette avait donné des indications exactes, le produit pv aurait dû rester constant.

La diminution considérable de pv sus-indiquée peut d'ailleurs dépendre non seulement du fait que la loi de Boyle n'est pas applicable, mais aussi de la condensation du gaz sur le verre. Plus la pression dans l'éprouvette augmente, ce qui a lieu lorsqu'on fait monter le mercure pour faire la lecture, plus cette condensation devient appréciable.

Deux séries de déterminations des valeurs de pv dans les deux éprouvettes furent exécutées en employant le CO^2; en représentant les résultats graphiquement (en prenant pv et p comme coordonnées) on trouva que les courbes relatives aux deux séries se coupaient en un point qui correspondait à un même volume et à une même pression pour les deux éprouvettes. Ce point aurait donc dû cor-

respondre à une égale superficie des parois internes dans les deux éprouvettes, ce qui n'était pas le cas. Ceci prouve que d'égales superficies de verre peuvent absorber des quantités diverses de CO^2, suivant la qualité ou la porosité du verre.

Avec l'hydrogène, au contraire, le produit pv se maintient sensiblement constant, entre 650^{mm} et $2^{mm},5$ de Hg; l'éprouvette de Mac Leod ne permettait pas des lectures suffisamment certaines à des pressions inférieures, et la loi de la compressibilité de ce gaz au-dessous de $2^{mm},5$ fut déduite d'expériences sur la dilatation thermique. Pour rechercher si l'hydrogène se condensait sur le verre, Baly et Ramsay déterminaient la marche de la raréfaction dans un récipient de volume V connu et rempli d'hydrogène, réuni au corps d'une pompe dont le volume V' était également connu. En calculant la réduction théorique $\frac{V}{V+V'}$ de la pression à chaque coup de piston, ils trouvèrent qu'elle coïncidait toujours avec celle donnée par l'expérience, de sorte que toute condensation de l'hydrogène sur les parois était exclue. L'éprouvette de Mac Leod peut donc aussi fournir des résultats exacts pour les expériences avec ce gaz.

Ils trouvèrent au contraire avec le CO^2 une condensation remarquable dépendant de la pression; mais il semblerait qu'avec ce gaz on atteint une pression limite, passé laquelle une raréfaction successive n'est plus possible. Cette pression limite, qui serait analogue à la pression de dissociation du CO^2, se trouverait environ à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère.

Cette influence nocive de la condensation sur les parois du récipient, ou sur la superficie du mercure, peut, avec certains gaz, aller jusqu'à rendre toute mesure impossible. Ce fut pour cette raison que Fuchs ne put exécuter les expériences avec l'oxyde de carbone et l'ammoniaque.

En observant le spectre du gaz introduit dans les éprou-

vettes, Mac Leod, Baly et Ramsay constatèrent qu'avec l'hydrogène, lorsque la pression descendait au-dessous de 10^{mm}, on voyait apparaître le spectre du CO^2 et disparaître graduellement celui de l'hydrogène. Il est certain que ce phénomène était dû au développement du CO^2 se faisant sur les parois du verre, ou à l'anhydride phosphorique des tubes desséchants.

Cette observation présente une importance considérable, car on peut expliquer par le développement de CO^2 des parois de verre pendant la croissance de la raréfaction le fait que, dans quelques-unes des expériences exécutées par d'autres expérimentateurs, le produit pv tendait à croître avec la croissance de la raréfaction. En effet, le CO^2 qui se développe augmenterait la valeur de p, et par conséquent celle de pv, d'une quantité en relation avec la proportion de la raréfaction.

L'électrisation qui se produit dans le gaz de plus en plus raréfié peut également altérer les résultats de l'expérience en rendant pv toujours plus élevé pendant la croissance de la raréfaction.

Les expériences de Baly et Ramsay confirmèrent d'une manière évidente l'anomalie découverte par Bohr dans la compressibilité de l'oxygène à une pression de $0^{mm},7$. Ces expérimentateurs constatèrent non seulement le comportement anormal de ce gaz dans les éprouvettes de Mac Leod, mais trouvèrent aussi l'irrégularité dans le coefficient de dilatation thermique de l'oxygène à une pression de $0^{mm},7$.

12. Les expériences de Crookes (1) sur le mouvement des radiomètres fournissent aussi des preuves indirectes de cette anomalie de l'oxygène. Crookes trouva en effet qu'à la pression de $0^{mm},76$ la force déviatrice de l'oxygène était douze fois plus élevée que celle de l'azote et du CO^2,

---

(1) *Phil. Trans.*, t. CLXXII, p. 387; 1881.

et que la force même ne redevenait normale qu'au-dessous de $0^{mm},15$.

Une autre preuve de cette anomalie se trouve dans la discontinuité observée par Ebert ([1]) dans la courbe représentant la longueur de l'espace obscur cathodique dans l'oxygène pendant les changements de la pression; cette discontinuité se présente justement à la pression de $0^{mm},7$.

13. Il résulte de tout ce que j'ai exposé jusqu'ici que l'on ne peut rien conclure de certain sur la manière dont les gaz se comportent par rapport à la loi de Boyle, à basses pressions. Les résultats variables obtenus dans les recherches faites jusqu'à aujourd'hui peuvent toujours être expliqués par l'influence des différentes causes d'erreur que j'ai exposées.

Expériences.

14. Après une étude préliminaire sur la grandeur des différentes causes d'erreur mentionnées, et après quelques modifications aux appareils dont je me suis servi, j'ai, à la fin, adopté la disposition suivante qui élimine ou tient compte des erreurs et des imperfections des études précédentes.

Ma disposition consiste schématiquement en deux cylindres en verre ou en fer forgé, en communication entre eux et avec un micromanomètre spécial. Un compresseur, communiquant inférieurement avec un de ces cylindres, peut faire arriver successivement le mercure à deux points de repère fixes placés respectivement au-dessous et au-dessus du cylindre même. Enfin, toutes les parties réunies peuvent communiquer avec une pompe à raréfaction et avec un système de tubes à dessécher, à travers lesquels on fait passer les gaz à examiner.

Tandis que le mercure reste constamment au point de repère inférieur du cylindre, on fait agir la pompe jusqu'à atteindre la pression voulue; et, après avoir lu cette pression, on fait monter le mercure au point de repère supé-

les cylindres, tandis que ceux-ci tournaient à une vitesse convenable sur l'axe d'un moteur. On répéta ensuite l'opération avec du mercure distillé, et on lava à la fin l'intérieur des cylindres avec l'alcool absolu; finalement, ils furent séchés avec un courant d'air chaud, sec et privé de poussière.

Les cylindres A et B communiquaient entre eux à leur partie supérieure au moyen d'un tube C à petit diamètre qui permettait de les mettre en communication avec les autres parties de l'appareil. Le cylindre A n'était pas percé à sa partie inférieure, tandis que le cylindre B portait un tube en verre E du même diamètre que le tube C. Les deux tubes E et C, au voisinage du cylindre B, étaient divisés en millimètres.

Le diamètre de ces deux tubes est petit, afin de rendre négligeable l'erreur que l'on pourrait commettre dans la lecture de la hauteur du mercure par rapport à la valeur du volume du gaz; et, d'autre part, l'égalité des deux tubes C, E tend à éviter l'erreur produite par la dépression capillaire.

Les tubes en verre étaient soigneusement greffés à l'émeri aux parois en fer, sur lesquelles ils étaient, par précaution plus grande, fixés à la glumarine : à la base supérieure des deux cylindres, on avait pratiqué deux petits puits (K, K) dans lesquels on versait du mercure très pur pour rendre les récipients absolument étanches.

L'épaisseur des cylindres étant de 15^{mm}, il n'y avait pas à craindre, d'après toute probabilité, une variation de leur volume par de fortes raréfactions à leur intérieur; pour enlever cependant tout doute, j'ai entouré ces deux cylindres avec deux manchons en verre *aa*, *bb* fixés aux parois des cylindres mêmes. Ces manchons étaient en communication entre eux et avec une pompe ordinaire à raréfaction au moyen du tube C, de manière qu'on n'avait sur les parois des cylindres en fer qu'une pression négligeable.

16. Dans le deuxième appareil, les cylindres en verre étaient formés d'une manière parfaitement semblable à ceux en fer. Ils furent plusieurs fois lavés avec l'eau régale, l'acide sulfurique concentré et enfin avec l'acide nitrique et l'hydrate de potassium bouillants, pendant plusieurs jours; ils furent après lavés avec l'eau distillée et l'alcool très pur et essuyés, avec les mêmes précautions employées pour les cylindres en fer. Les cylindres en verre furent aussi entourés avec des manchons en verre mis en communication avec une pompe; cette précaution était dans ces cas indispensable.

17. Par cette disposition et par les précautions décrites, on élimine les erreurs de la variation de volume des récipients servant à l'expérience, de même que les erreurs dues à la dépression capillaire; on obtient, en même temps, les parois nettoyées de poussière, qui, comme j'observerai aussi à la suite, pouvait être la cause de l'inexactitude des résultats.

Micromanomètre.

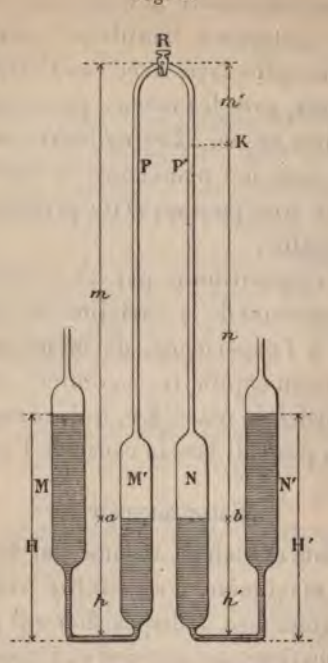
18. Les cylindres étaient, comme j'ai dit, en communication avec un manomètre à sensibilité très grande.

J'ai étudié longtemps la disposition qui pourrait mieux donner les indications promptes et exactes des plus petites variations de pression.

Après avoir écarté les manomètres à lames métalliques à cause de l'inconstance de leurs indications, et après avoir construit différents types de manomètres à liquide, j'ai trouvé le micromanomètre fondé sur le principe de celui de Kretz mieux adapté pour mes recherches actuelles, parce qu'il réunissait mieux que tous les autres les conditions nécessaires pour des mesures exactes. Les conditions, en effet, auxquelles ce manomètre devait satisfaire dans mes expériences étaient nombreuses; il devait être, en même temps, sensible, prompt, conserver sa sensibilité constante et avoir une tension de vapeur minime dans le vide.

La forme que j'ai donnée au micromanomètre est indiquée dans la figure 2. MM', NN' sont quatre récipients cylin-

Fig. 2.



driques de forme égale et, autant que possible, d'égale capacité; leur diamètre est de 54^{mm} et leur hauteur de 20^{cm}. Le tube PP' a un diamètre de $2^{mm},5$ et une hauteur de 60^{cm}; R est un bon robinet à trois voies qui sert à remplir l'appareil; les différentes parties de l'appareil sont unies à feu entre elles.

Les deux récipients M et N' communiquent au moyen de deux robinets spéciaux, que je décrirai ensuite, avec l'appareil dans lequel la variation de la pression se produit, et ils contiennent du mercure qui s'élève dans les récipients M' et N respectivement aux niveaux *a* et *b*. Sur le mercure en M', il y a de l'eau, qui occupe toute la partie supérieure du cylindre et le tube P jusqu'à K, et

en N il y a de l'aniline, qui occupe tout le reste du tube P′ jusqu'à K.

Quand on exerce une pression sur la surface du mercure en M, un déplacement se produit dans le ménisque de séparation en K et par la grandeur de ce déplacement on déduit immédiatement la variation de pression produite en M. Les liquides manométriques dont je me suis servi sont précisément le mercure, l'eau et l'aniline, parce qu'il est nécessaire d'employer deux liquides dont les densités soient peu différentes, pour obtenir une grande sensibilité de l'instrument; en effet, le poids spécifique de l'eau diffère très peu de celui de l'aniline. Ces deux liquides, en outre, ne se mélangent absolument pas et donnent un ménisque de séparation bien net. Mais aussi bien l'eau que l'aniline possèdent une tension de vapeur trop grande, même à la température ordinaire; j'ai dû pour cela couvrir de mercure la surface de l'une et de l'autre.

Le remplissage du micromanomètre est chose très compliquée et très difficile. On commence par verser du mercure dans les tubes M et N′ en telle quantité qu'il occupe presque la moitié des cylindres M′, N; ensuite, on introduit par le robinet R l'aniline dans le tube P′ et l'eau dans le tube P. On règle alors la pression dans les deux tubes jusqu'à ce que le ménisque de séparation des deux liquides arrive à une hauteur remarquable dans le tube P′ : maintenant, le micromanomètre est en condition de fonctionner.

Mais, comme l'instrument doit agir à des pressions très petites, il est indispensable que les deux colonnes de mercure qui correspondent aux différences de niveau $H - h$, $H' - h'$ soient plus grandes que ce qu'il est nécessaire pour soutenir les deux colonnes m, n de l'eau et de l'aniline. En effet, il aurait pu arriver, dans certains cas, que, par le fait du développement de la vapeur au-dessus de ces deux colonnes, les liquides s'abaissassent de R jusqu'à pénétrer en M′ et N; et l'abaissement pouvait

arriver à une telle valeur que les liquides pénétrassent à travers le mercure dans les autres parties de l'appareil.

Il est nécessaire, en outre, que l'eau aussi bien que l'aniline soient bien privées d'air; dans ce but, j'ai fait bouillir pendant des journées entières ces liquides dans des ballons à rechute, et, à la fin, j'en ai répété l'ébullition dans le vide à l'intérieur du micromanomètre même.

En outre, pour obtenir que l'aniline n'adhère pas aux parois, j'ai saturé d'eau l'aniline et je l'ai traitée par une solution extrêmement diluée de carbonate de sodium; le ménisque apparaît alors très distinctement, même si l'aniline n'est pas résinifiée; et, à condition qu'on fasse descendre lentement l'aniline, elle n'adhère pas aux parois du verre et ne laisse aucune trace derrière elle.

On rencontre cependant un inconvénient grave dans l'action que l'aniline exerce sur les lubrifiants du robinet R : même l'acide phosphorique gommeux, que j'ai essayé, était attaqué par l'aniline. Afin que le robinet tienne d'une manière parfaite, il faut introduire l'aniline quand la clef du robinet en a été enlevée, essuyer après soigneusement le corps du robinet et les tubes adjacents, et introduire enfin l'eau, en empêchant que l'aniline n'arrive plus au robinet.

Mais avant le remplissage il faut faire bien attention à ce que les parois internes de l'instrument soient propres, car l'impureté la plus légère suffit à faire perdre à l'aniline sa grande mobilité sur les parois. Dans ce but, l'instrument fut lavé avec l'eau régale, puis avec l'hydrate de sodium concentré bouillant, pendant plusieurs jours, et essuyé enfin parfaitement avec l'air sec, chaud et privé de poussière. Par de telles précautions, on arrive à construire, dans un temps relativement court, un instrument qui peut servir non seulement à ces recherches, mais aussi à plusieurs autres.

Je dois enfin observer que la présence des vapeurs de mercure n'altère en rien les mesures, parce que ces va-

peurs arrivent, dans tous les cas, à un état d'équilibre dépendant de la température; il suffit donc de soustraire, dans toutes les déterminations, la valeur de la tension maxima de la vapeur du mercure, à la valeur lue de la pression.

Or si l'on indique avec H, h, H', h', les hauteurs respectives du mercure dans les tubes M, M', N, N', avec m et m' les hauteurs de l'eau dans les tubes P et P', et avec n celle de l'aniline en P', on a l'équation d'équilibre :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{PH} - \mathrm{P}h - pm = \mathrm{PH}' - \mathrm{P}h' - \pi n - pm';$$

où avec P, p, π j'ai indiqué respectivement les poids spécifiques du mercure, de l'eau et de l'aniline.

Si maintenant on exerce, par exemple, en M une pression de x^{mm} d'eau, de manière que la variation entre les surfaces libres du mercure en M et en N' soit $2\alpha^{mm}$, et si l'on indique avec θ le rapport des sections des tubes M, N' à celles des tubes P, P', on obtient cette autre équation d'équilibre :

$$\begin{aligned} &\mathrm{X} + \mathrm{P}(\mathrm{H} - \alpha) - \mathrm{P}(h + \alpha) - p(m - \alpha) \\ &\quad = \mathrm{P}(\mathrm{H}' - \alpha) - \mathrm{P}(h' - \alpha) - \pi(n + \alpha - \theta\alpha) - p(m' + \theta\alpha), \end{aligned}$$

d'où en développant, en réduisant et en tenant compte de la relation (1), on a :

$$\mathrm{X} = \theta\alpha\left[(\pi - p) + \frac{4\mathrm{P} - p - \pi}{\theta}\right].$$

Si l'on indique maintenant avec μ la valeur de $\theta\alpha$, c'est-à-dire le déplacement, calculé en millimètres, du ménisque de séparation de l'eau et de l'aniline, on a :

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{X} = \mu\left(\pi - p + \frac{4\mathrm{P} - \pi - p}{\theta}\right),$$

où le terme entre les parenthèses représente le facteur de sensibilité.

De la (2) on déduit

$$\mu = \frac{\mathrm{X}}{\pi - p + \dfrac{4\mathrm{P} - \pi - p}{\theta}},$$

d'où il résulte clairement comment il faut deux liquides dont les densités π et p soient presque égales, et des tubes tels que le rapport θ de leurs sections soit suffisamment grand. On voit aussi que le mercure placé dans les branches libres de l'appareil serait le liquide le moins apte pour obtenir une grande sensibilité, mais d'autre part les avantages qui dérivent du fait de la tension très petite et constante de sa vapeur m'ont induit à le préférer à d'autres liquides.

Dans les expériences en question, en ayant

$$\pi = 1,022, \qquad p = 0,998, \qquad P = 13,596, \qquad \theta = 470$$

on déduisait

$$\mu = 7,4X;$$

d'où il résulte que la sensibilité du micromanomètre était précisément 100 fois plus grande que celle d'un manomètre commun à mercure.

Or, comme il est facile de connaître avec exactitude le dixième de millimètre, l'instrument était en mesure de me permettre les lectures de la variation de pression jusqu'à $\frac{1}{1000}$ de millimètre de mercure; résultat remarquable et suffisant par rapport aux déterminations que je m'étais proposé de faire.

Compresseur.

19. Pour exécuter la réduction de volume, je faisais monter du mercure dans les récipients servant à l'expérience au moyen d'un compresseur, construit tout en fer et formé d'une chambre cylindrique A à capacité intérieure de 1^l, dans laquelle pouvait glisser un cylindre en fer plein B mis en mouvement au moyen d'une vis. Les petits déplacements du mercure se produisaient au moyen d'un cylindre auxiliaire qui pénétrait dans le fond du vase, mis en mouvement, lui aussi, par une vis micrométrique M'.

Il est opportun d'observer que la surface intérieure du

compresseur et celle du cylindre plein avaient été nettoyées avec des soins très grands, comme on avait fait pour les autres récipients.

Ce compresseur a des avantages évidents sur un récipient commun rattaché à l'appareil au moyen d'un tube en caoutchouc, soit pour la rapidité, soit pour l'exactitude des opérations, mais surtout parce qu'il empêche l'entrée de la poussière dans les vases de l'expérience.

Disposition générale de l'appareil.

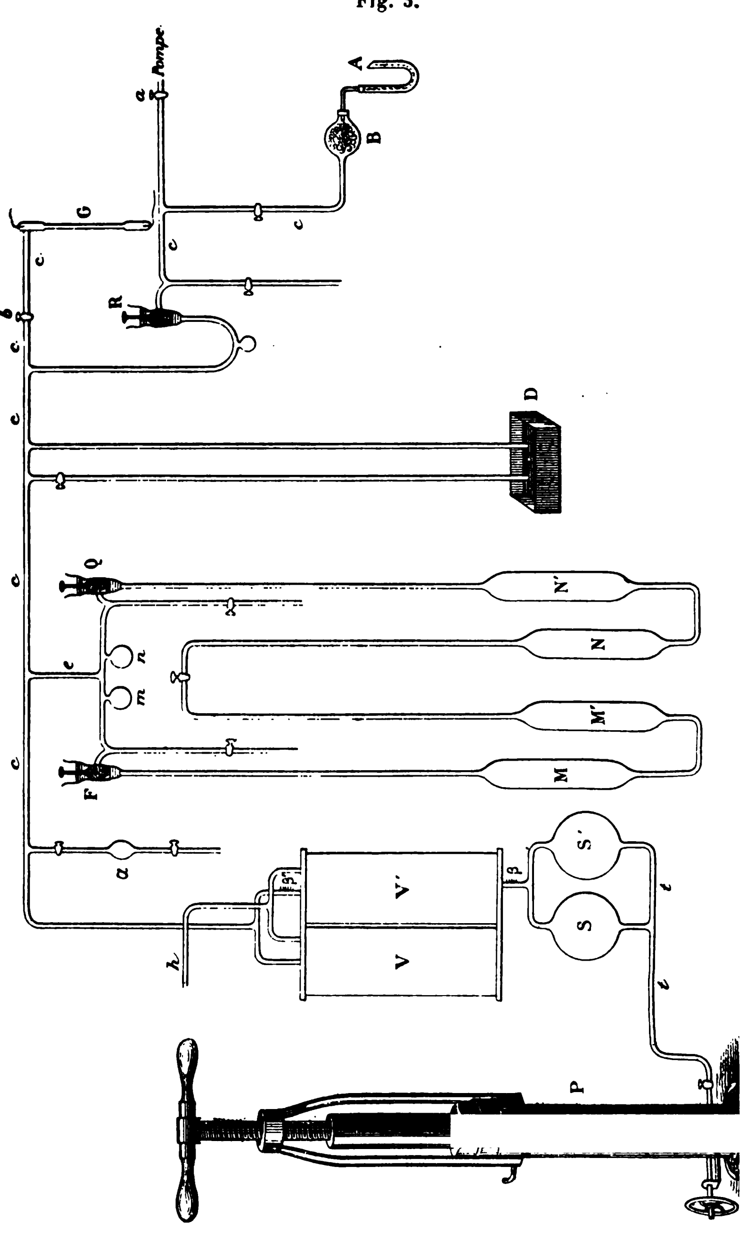
20. La figure 3 représente la disposition générale des appareils. Les gaz entrent par une série de tubes et de bouteilles à dessécher (dont un est dessiné en A) contenant de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique; il traverse un tampon de coton hydrophile très pur B et, après avoir passé par les tubes *cc*, il arrive à la fin aux vases de l'expérience V, V'. Le petit tube *e* établit la communication avec le micromanomètre MM'NN', avec lequel on peut mettre en relation le manomètre différentiel type Regnault D, pour avoir la valeur de la pression au commencement de chaque série d'expériences.

Les petites sphères *m*, *n* contiennent l'acide sulfurique pour absorber les vapeurs d'aniline, dans le cas difficile où celle-ci pourrait s'infiltrer entre le mercure et les parois en verre, surtout par les mouvements que le mercure doit parfois subir dans le micromanomètre.

D'autre part, les tubes *c* sont à droite en communication, à travers des tubes dessiccateurs, avec la pompe aspirante (qui est une pompe Sprengel-Alvergniat à trois chutes), et la communication peut être fermée ou ouverte au moyen du robinet *a*.

Au moyen du robinet *b* le tube de Geissler G, qui est observé par un spectroscope, peut être mis en relation avec les mêmes tubes *cc*, et cela pour juger de la pureté du gaz qui se trouve dans l'appareil.

Fig. 3.



La petite sphère α communique à gauche avec les tubes cc; elle sert, comme nous verrons ensuite, à l'étude de l'absorption des gaz par les parois des récipients de l'expérience. Le mercure est poussé dans le vase V′ au moyen du compresseur P, qui est rattaché au vase même par les tubes en acier t, t, nettoyés intérieurement avec les mêmes soins que les vases V, V′, et au moyen des sphères en verre S, S′, chacune du volume de presque 600^{cmc}.

Enfin le tube h met en communication les manchons qui entourent les récipients de l'expérience avec une machine pneumatique Carré, donnant facilement la raréfaction de 1^{mm} de mercure.

Toutes les parties de l'appareil sont unies à feu ou au moyen de deux espèces de robinets qui tiennent d'une manière parfaite.

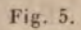
Les premiers de ces robinets (représentés dans la *fig.* 4),

Fig. 4.



qui servaient à exclure la pompe et les deux branches du micromanomètre des autres parties de l'appareil, avaient à leur partie supérieure une excavation où l'on plaçait du mercure, et à leur partie latérale un tube en forme de Y dans lequel, quand le robinet était fermé, on faisait arriver, par la branche t, du mercure jusqu'à occuper toute la partie recourbée, en empêchant ainsi d'une manière absolue le passage du gaz de T à T′.

Les deuxièmes (représentées dans la *fig.* 5) n'étaient autre chose que des bons robinets ordinaires, dans lesquels toute communication avec l'extérieur était empêchée au moyen de deux petits bassins pleins de mercure, unis


Fig. 5.



supérieurement et inférieurement aux corps des robinets.

Les vases de l'expérience VV′ avec les sphères sous-jacentes S, S′ et tout le micromanomètre avec les tubes adjacents et avec les sphères α, m, n sont plongés dans un grand bassin rectangulaire plein d'eau; ses parois sont formées par des plaques à miroir bien polies et parallèles. Son volume était presque d'un demi-mètre cube à une température assez constante; la température était déterminée au moyen d'un thermomètre divisé en dixièmes de degré et mis en suspension dans le bain.

Marche des expériences.

21. On produisait d'abord une haute raréfaction dans l'appareil et on l'y maintenait pendant de nombreuses heures en faisant toujours fonctionner la pompe. Puis lentement on laissait entrer dans l'appareil le gaz, qui, en traversant les tubes A et le tampon B, arrivait sec et privé de poussière.

Il me parut intéressant de priver les gaz de poussière : outre que pour la pureté du gaz lui-même, pour avoir en tout cas une réponse à l'hypothèse de Sutherland, selon laquelle un simple changement de volume servirait à dissocier l'oxygène, probablement donc aussi les autres gaz, en mettant en liberté des ions pendant la dissociation. La pression que ceux-ci produiraient alors serait telle que

$2^g,2.10^{-11}$ d'oxygène dissocié suffiraient à expliquer l'anomalie constatée dans ce gaz par Bohr.

On ne peut éviter ce fait en privant le gaz de poussière, parce qu'on sait qu'un gaz ne peut pas s'électriser s'il ne contient pas en suspension des particules solides (¹).

L'opération de faire le vide dans l'appareil et de laisser entrer le gaz dans les conditions exposées, se répétait complexivement pour un laps de temps de presque 500 heures, pour enlever tout doute sur la pureté des gaz employés. Et pour s'en assurer, on faisait, pendant l'opération, des observations au tube de Geissler. On fermait enfin la communication avec la pompe et avec le tube de Geissler, et l'appareil était prêt pour les mensurations.

Au moyen du compresseur on poussait le mercure exactement jusqu'à une certaine division β de la graduation au-dessus des sphères S, S', et l'on en faisait l'observation à distance au moyen d'une lunette. On exécutait après la lecture du manomètre différentiel et de la position du ménisque de séparation dans le micromanomètre, au moyen de deux cathétomètres. On fermait ensuite la communication avec le manomètre différentiel et l'on fermait aussi le robinet R qui réunissait la branche de droite du micromanomètre avec l'appareil.

Alors, en faisant agir le compresseur, on poussait le mercure des sphères S, S' (qui étaient à la même température que tout l'appareil), dans le vase V' jusqu'à une division β' du petit tube sus-jacent. On faisait cette opération avec beaucoup de lenteur pour éviter que même les plus petites bulles gazeuses restassent entre le mercure et les parois. On lisait ensuite avec le cathétomètre la nouvelle position du ménisque dans le micromanomètre et la température du bain.

(¹) N. R. NAHRWOLD, *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 448; 1887.

On avait ainsi toutes les données pour le calcul des expériences; en observant que les variations de volume produites par le mouvement du mercure dans la branche M du micromanomètre étaient déduites, avec exactitude, des mouvements du ménisque de séparation entre l'aniline et l'eau.

Résultats.

22. Dans les Tables qui vont suivre, on trouve les résultats des expériences. Les colonnes p et v contiennent respectivement les valeurs des pressions en millimètres de mercure et celles des volumes en centimètres cubes. On trouve dans une première ligne horizontale les données correspondant au cas dans lequel le gaz occupe les deux cylindres, et, dans une deuxième ligne horizontale, les données correspondant au cas dans lequel le gaz est comprimé dans un seul cylindre.

β représente le rapport entre les produits pv de la première et de la deuxième détermination, et t la température moyenne.

Entre une détermination et l'autre, on n'a eu ordinairement aucune variation de température; et dans les rares cas où cette variation est arrivée, on a porté au volume du récipient et à celui du gaz la petite correction correspondante.

Les mensurations ont été faites, d'abord, en partant des pressions plus grandes et en descendant progressivement aux plus basses; on les a répétées ensuite en changeant en sens inverse la pression, et en cherchant à ce que les déterminations d'une série arrivassent à des pressions égales ou très rapprochées des pressions auxquelles les déterminations de l'autre série avaient été faites.

Les valeurs rapportées dans les Tables sont la moyenne des mesures exécutées dans les deux séries.

Expériences sur l'air.

Avec les cylindres en fer.

	p.	v.	pv.	β.	t.
					°C.
1.......	4,205	1302,015	5474,9338	1,0008	14,00
2.......	7,988	685,977	5479,5850		
1.......	3,600	1301,950	4687,0200	0,9907	14,00
2.......	6,770	685,908	4643,5980		
1.......	2,782	1301,820	3621,6633	0,9894	14,00
2.......	5,225	685,780	3583,2009		
1.......	2,032	1301,800	2645,2580	0,9888	14,00
2.......	3,814	685,768	2615,5200		
1.......	1,624	1301,810	2114,1400	0,9923	14,00
2.......	3,059	685,782	2097,8072		
1.......	1,045	1301,755	1360,3341	0,9905	14,02
2.......	1,965	685,725	1347,4500		
1.......	0,975	1301,750	1269,2061	0,9903	14,02
2.......	1,833	685,718	1256,9212		
1.......	0,810	1301,760	1054,4253	0,9970	14,05
2.......	1,533	685,731	1051,2253		
1.......	0,725	1301,625	943,6782	0,9932	14,05
2.......	1,367	685,594	937,2070		
1.......	0,645	1301,520	839,4804	0,9962	14,05
2.......	1,220	685,495	836,3040		
1.......	0,515	1301,310	670,1745	0,9990	14,05
2.......	0,977	685,281	669,5195		
1.......	0,330	1301,205	429,3976	0,9942	14,05
2.......	0,623	685,270	630,9231		
1.......	0,152	1301,290	197,7961	0,9988	14,05
2.......	0,229	685,265	156,9257		
1.......	0,094	1301,305	122,3227	0,9972	14,06
2.......	0,178	685,285	121,9808		
1.......	0,048	1301,410	62,4677	0,9984	14,06
2.......	0,091	685,378	62,3694		
1.......	0,031	1301,225	40,3380	0,9852	14,08
2.......	0,058	685,188	39,7409		
1.......	0,018	1301,520	23,4274	0,9949	14,08
2.......	0,034	685,499	23,3069		

Avec les cylindres en verre.

	p.	*v*.	*pv*.	β.	*t*.
					°C.
1	3,122	1384,030	4320,9420	0,9907	11,25
2	5,618	762,009	4280,9660		
1	2,248	1384,010	3111,2536	0,9828	11,25
2	4,013	761,984	3057,8428		
1	2,005	1384,020	2774,9607	0,9895	11,25
2	3,604	761,890	2745,8519		
1	1,505	1384,040	2082,9810	0,9918	11,25
2	2,711	762,021	2065,8391		
1	0,922	1384,005	1276,0521	0,9936	11,26
2	1,664	761,986	1267,9445		
1	0,730	1383,860	1010,2180	0,9924	11,28
2	1,316	761,830	1002,5681		
1	0,641	1383,875	887,0650	0,9919	11,28
2	1,155	761,851	879,9382		
1	0,522	1383,845	722,3670	0,9977	11,05
2	0,946	761,828	720,6800		
1	0,304	1383,820	420,6813	1,0068	11,05
2	0,556	761,800	423,5608		
1	0,136	1383,845	188,2030	0,9917	11,02
2	0,245	761,817	186,6452		
1	0,084	1383,825	116,2413	0,9951	11,02
2	0,151	761,811	115,4144		
1	0,050	1383,780	69,1890	0,9799	11,00
2	0,089	761,759	67,7965		
1	0,032	1383,675	44,2777	0,9805	11,00
2	0,057	761,650	43,4140		
1	0,019	1383,720	26,2907	0,9851	11,00
2	0,034	761,702	25,8978		

Ces Tables montrent que mon appareil m'a permis d'arriver à des pressions beaucoup plus basses que celles obtenues par les expérimentateurs précédents. Je peux ajouter que les résultats allant jusqu'à des pressions de presque $\frac{2}{100}$ de millimètre de mercure peuvent encore être

admis, parce que les différentes déterminations réussirent assez concordantes entre elles.

D'après ces données, l'air tend à une petite déviation à la loi de Boyle, entre les pressions de 2^{mm} et 5^{mm} : déviation qu'on peut difficilement attribuer à des erreurs d'observation (et peut-être pas même à l'influence des parois des récipients), parce qu'elle se produit avec les deux appareils.

Dans les expériences exécutées avec les cylindres en verre, on observe de nouveau une déviation à la loi, à des pressions inférieures à $\frac{1}{10}$ de millimètre, mais, outre l'influence que les plus petites erreurs dans la lecture du micromanomètre peuvent avoir eu à de telles pressions, il est permis d'attribuer le phénomène, plutôt qu'à une insuffisance de la loi, à l'absorption effectuée par les parois des cylindres. Et ce fait est confirmé par les expériences qui vont suivre.

Expériences sur l'oxygène.

23. L'oxygène a été préparé par le réchauffement du permanganate de potassium pur; on l'a fait traverser une solution d'hydrate de potassium pour éliminer les traces d'anhydride carbonique.

Avec les cylindres en fer.

	p.	*v.*	*pv.*	β.	*t.*
					°C.
1	3,402	1302,025	4429,4900	0,9961	12,65
2	6,432	686,001	4412,3582		
1	2,164	1302,090	2817,5500	1,0011	12,66
2	4,112	635,971	2820,7126		
1	1,390	1302,015	1809,8008	1,0006	12,66
2	2,640	685,973	1810,9683		
1	0,985	1301,920	1282,3912	0,9920	12,68
2	1,855	685,884	1272,3147		
1	0,866	1301,860	1127,4108	0,9855	12,70
2	1,620	685,818	1111,0248		
1	0,781	1301,845	1016,7409	0,9779	12,70
2	1,450	685,701	994,2660		

	p.	v.	pv.	β.	t.
					°C.
1	0,750	1301,870	976,4025	0,9764	12,70
2	1,390	685,841	953,3190		
1	0,715	1301,855	930,8264	0,9733	12,70
2	1,321	685,823	905,9720		
1	0,648	1301,820	843,3600	0,9707	12,70
2	1,194	685,780	818,8214		
1	0,604	1301,795	786,2844	0,9725	12,70
2	1,115	685,760	746,6223		
1	0,510	1301,760	663,9000	0,9926	12,72
2	0,961	685,735	658,9913		
1	0,462	1301,715	601,3924	1,0102	12,74
2	0,886	685,698	607,5283		
1	0,390	1301,710	507,6670	1,0224	12,76
2	0,757	585,686	519,0642		
1	0,196	1301,720	255,1370	0,9863	12,76
2	0,367	685,682	251,6453		
1	0,094	1301,680	122,3580	0,9918	12,80
2	0,177	685,650	121,3600		
1	0,056	1301,690	72,8946	0,9876	12,80
2	0,105	685,652	71,9935		
1	0,032	1301,665	41,6533	0,9876	12,82
2	0,060	685,643	41,1386		
1	0,028	1301,630	36,4456	0,9782	12,86
2	0,052	685,598	35,6511		

Avec les cylindres en verre.

	p.	v.	pv.	β.	t.
					°C.
1	3,134	1384,160	4337,9580	1,0102	12,40
2	5,750	762,139	4382,2991		
1	2,240	1383,920	3099,9807	1,0046	12,40
2	4,087	761,995	3114,2743		
1	1,402	1383,980	1940,3398	1,0080	12,40
2	2,567	761,960	1955,9518		
1	1,005	1383,865	1390,7844	1,0089	12,40
2	1,842	761,835	1403,3003		
1	0,864	1383,860	1195,6544	0,9984	12,42
2	1,567	761,825	1193,7800		

	p.	v.	pv.	β.	t.
1	0,710	1383,840	982,5264	0,9762	°C. 12,44
2	1,259	761,808	959,1164		
1	0,632	1383,800	874,5616	0,9825	12,44
2	1,128	761,775	859,2824		
1	0,580	1383,710	802,5692	0,9814	12,44
2	1,034	761,720	787,6185		
1	0,208	1383,710	287,8116	0,9873	12,46
2	0,373	761,811	284,1522		
1	0,096	1383,725	132,8376	0,9806	12,50
2	0,171	761,780	130,2644		
1	0,023	1383,645	31,8238	0,9813	12,60
2	0,041	761,710	31,2301		
1	0,014	1383,640	19,3709	0,9832	12,60
2	0,025	761,804	19,0451		

Le premier fait, d'importance secondaire, qu'on peut observer dans les expériences actuelles sur l'oxygène, c'est qu'à des pressions basses ce gaz semble se comprimer plus que ne le comporte la loi de Boyle.

Mais, comme le phénomène apparaît moins net avec les récipients en fer qu'avec ceux en verre, il est permis d'attribuer le phénomène à l'absorption de l'oxygène par les parois.

Ce qui, au contraire, résulte de manière évidente, soit dans l'un, soit dans l'autre appareil, c'est qu'au voisinage de la pression de $0^{mm},7$ une anomalie se présente dans l'oxygène.

Mes expériences aussi confirment donc les résultats des expériences de Bohr, de Baly et Ramsay, et de Campetti.

L'explication de l'anomalie découverte par Bohr, et désormais confirmée avec certitude, ne peut pas facilement être assignée. Il faudrait, pour l'attribuer à l'absorption, supposer que celle-ci augmente par la diminution de la pression, en présentant son maximum à la pression de $0^{mm},7$, et cela ne paraît pas admissible sans preuves directes.

L'interprétation qui se présente comme plus spontanée consiste à supposer que, en diminuant la pression, le nombre des molécules gazeuses varie, par la formation de groupes moléculaires dont la stabilité dépend des conditions de pression et de température du gaz.

On a supposé, il y a déjà quelque temps, pour expliquer le fait bien connu qu'aucun gaz ne suit exactement la loi de Boyle, la possibilité de la formation de groupes moléculaires plus ou moins stables, avec la variation de la pression. O.-E. Meyer, par exemple, dans sa *Théorie cinétique des gaz* (p. 78), observe que les forces de cohésion dans les aériformes pourraient être la cause, dans des conditions favorables, que par les chocs réciproques deux molécules s'unissent entre elles d'une manière si stable qu'elles continueraient, unies ensemble, comme molécules doubles, leurs trajectoires successives. Il en résulterait par suite dans le gaz un état d'équilibre dans lequel on trouverait, mélangées avec les molécules ordinaires, quelques molécules à masse plus grande; et le nombre de ces dernières dépendrait des chocs favorables et par conséquent aussi du nombre total des chocs.

Selon cette hypothèse, la formation des groupes moléculaires devrait plus facilement se produire quand la pression croît; mais il est clair qu'on ne peut pas exclure leur formation aussi à de grandes raréfactions. Il est difficile d'établir pourquoi ces groupes commencent à se former seulement à une certaine pression, qui serait très basse pour l'oxygène, c'est-à-dire de $0^{mm},7$ de Hg. Mais on pourrait expliquer les anomalies découvertes par Bohr pour l'oxygène, en admettant avec Sutherland [1] que, quand la pression devient telle que les chocs moléculaires acquièrent la période même de vibration propre aux molécules gazeuses à cette pression, celles-ci se décomposent.

[1] *Phil. Mag.*, (5), t. XLIII, p. 201; 1897.

Dans cette hypothèse, l'oxygène formerait, à une pression très basse (inférieure à $0^{mm},1$ de Hg selon les expériences radiométriques de Crookes), des groupes moléculaires plus ou moins compliqués, qui seraient stables jusqu'à ce que la pression soit inférieure à cette valeur, parce que la fréquence des chocs ne serait pas alors en résonance avec les vibrations moléculaires. En partant donc d'une pression très basse et en comprimant l'oxygène jusqu'à $0^{mm},1$ environ, le nombre des groupes moléculaires resterait invarié à la diminution du volume; pv devrait donc rester constant. En continuant à augmenter la pression, entre $0^{mm},1$ et $0^{mm},7$ les chocs moléculaires arriveraient à une fréquence pour laquelle la résonance avec les oscillations propres à ces groupes existe; ces groupes donc se décomposeraient, et pv devrait croître à la diminution du volume. A la pression de $0^{mm},7$ tous les groupes seraient décomposés, le gaz deviendrait oxygène ordinaire, et le produit pv devrait redevenir constant à l'accroissement de la pression. Mais si celle-ci devient très grande, les molécules pourront s'approcher entre elles, de manière qu'on ne pourrait plus négliger la cohésion du gaz et le volume moléculaire; à des pressions hautes donc, la relation entre la pression et le volume ne serait plus exprimée par $pv = \text{const.}$, mais il faudrait se servir des formules de Van der Waals ou de Clausius, avec lesquelles on tient précisément compte de la cohésion et du volume des molécules.

La facilité avec laquelle l'oxygène se transforme en ozone prouve que dans l'oxygène des modifications moléculaires se produisent réellement. Mais il n'est pas prouvé d'une manière péremptoire qu'on puisse expliquer par la formation de l'ozone, comme Sutherland voudrait le faire admettre, les précédentes anomalies.

Sutherland rappelle qu'une anomalie dans la manière de se comporter de l'oxygène fut constatée aussi par Crookes dans ses recherches sur les répulsions radiomé-

triques. A la pression de $0^{mm},76$ la force de déviation de l'oxygène a été en effet trouvée douze fois plus grande que celle de N^2 et de CO^2, et six fois plus grande que celle de CO. L'anomalie continue jusqu'à la pression de 300^{mm} ou 200^{mm} d'atmosphère, et, au-dessous de cette pression, la force de déviation dans le radiomètre redevient normale.

Or, en supposant que, quand l'anomalie se présente, N_1 molécules de O^2 et N_2 molécules de O^2 soient contenues dans le volume v, on aura pour le nombre total N de molécules qui, avant l'anomalie, étaient contenues dans le volume v,

$$(1) \qquad N_1 + x N_2 = N$$

et, puisqu'en général, selon la théorie cinétique,

$$(2) \qquad p v = n \frac{m w^2}{3},$$

où m est la masse et w la vitesse des n molécules effectivement présentes dans le cas supposé où $n = N_1 + N_2$, on devrait avoir

$$(3) \qquad p v = (N_1 + N_2) \frac{m w^2}{3} = N \frac{m w^2}{3} - (x - 1) N_2 \frac{m w^2}{3}.$$

En comparant celle-ci avec l'autre

$$(p + \alpha') v = K',$$

c'est-à-dire

$$(4) \qquad p v = K' - \alpha' v,$$

qui, selon Bohr, représente la manière de se comporter de l'oxygène, et en observant qu'on peut écrire

$$(5) \qquad K' = N \frac{m w^2}{3}, \qquad \alpha' v = (x - 1) N_2 \frac{m w^2}{3}.$$

Sutherland conclut qu'à une température donnée $\frac{N_2}{v}$ doit être constant, c'est-à-dire que le nombre de molécules O^{2x} par unité de volume doit rester constant. D'après

cela, la loi de formation de ces molécules O^{2x} serait la suivante : à un certain degré de raréfaction, les molécules O^2 commenceraient à se combiner de manière à former les molécules O^{2x}, et quand celles-ci seraient arrivées à un certain nombre par unité de volume, l'effet de la raréfaction successive consisterait à provoquer la formation de nouvelles molécules O^{2x}, de manière à en conserver le nombre constant par unité de volume; et cela jusqu'à ce que toutes les molécules O^2 fussent épuisées, c'est-à-dire jusqu'à $x N_2 = N$. Et après cela le O^{2x} pur devrait obéir à la loi de Boyle.

Or, dans les expériences de Bohr, le degré de raréfaction nécessaire au retour de la validité de la loi de Boyle ne fut pas atteint avec sûreté; mais on déduit des expériences de Crookes sus-indiquées que la loi de Boyle doit redevenir valide quand l'anomalie observée dans la force de déviation du radiomètre cesse, c'est-à-dire à une pression entre 300 et 200 millionièmes d'atmosphère. Et mes expériences aussi prouvent que, à la pression de presque $0^{mm},5$, la valeur du rapport β redevient normale, puisque la divergence qu'on observe à des pressions plus basses, outre qu'elle doit être attribuée à la probable absorption des parois, doit être comprise dans les limites des erreurs qui peuvent arriver dans les mesures de pressions si basses.

Or cette pression étant approximativement $p + \alpha'$, où $\alpha' = 0^{mm},07 = 92 \times 10^{-6}$ atmosphère, Sutherland admet que l'anomalie cesse quand $p = 2\alpha'$. Pour déterminer donc la valeur de x par laquelle la combinaison est complète, on a la condition $p = 2\alpha'$ et, par suite,

$$\frac{N_2}{v}\frac{mw^2}{3} = 2(x-1)\frac{N_2}{v}\frac{mw^2}{3}, \tag{6}$$

qui donne

$$x = \tfrac{3}{2}.$$

Ainsi un processus d'association ou de combinaison par lequel les molécules de O^2 se transformeraient en

molécules O^3 (c'est-à-dire en ozone) expliquerait, selon les calculs de Sutherland, une des équations de Bohr et la cessation de l'anomalie dans la force de déviation dans les radiomètres.

Mais cette formation supposée d'ozone est une explication, très ingénieuse certainement, mais aussi très artificielle des anomalies sus-indiquées.

Et avant tout, en effet, la conséquence exprimée par les équations (5), que Sutherland déduit en comparant la (3) et la (4), n'est pas nécessaire; mais en concédant aussi qu'on puisse se servir des équations (5) comme conditions *suffisantes,* la relation finale (6), d'où l'on obtient $x = \frac{3}{2}$, est déduite de l'équation tout à fait arbitraire $p = 2\alpha'$.

Et, en admettant aussi que, dans la région de l'anomalie, la formule qui vaut pour l'oxygène soit

$$(p + 0,07)v = k',$$

et que les pressions mesurées par Crookes soient *tout à fait comparables* (ce qui est bien douteux) avec celles mesurées par Bohr, il est cependant assez arbitraire de faire $p = 2\alpha'$, parce que l'on pourrait pour la même raison faire $p = 3\alpha'$, étant donné que $\alpha' = 92 \times 10^{-6}$ atmosphères et que l'anomalie dans les expériences de Crookes cesse à des pressions comprises entre 300 et 200×10^{-6} atmosphères. Or, si l'on faisait $p = 3\alpha'$, la (6) donnerait $x = \frac{4}{3}$, et l'on aurait d'autres valeurs, toutes différentes de la valeur $x = \frac{3}{2}$ indiquée par Sutherland, pour d'autres relations entre p et α'.

Par exemple, puisque l'on voit par mes expériences que la loi de Boyle redevient valide pour l'oxygène quand $p = 0^{mm},5 = 650 \times 10^{-6}$ atmosphères environ, on pourrait faire aussi $p = 8\alpha'$ et pour cette valeur la (6) donnerait

$$x = \frac{9}{8}.$$

En outre, Sutherland lui-même observe qu'une des

conséquences de sa théorie doit être l'identité de la valeur de k dans les deux équations qui, selon Bohr, représentent la relation entre p et v pour l'oxygène au-dessus et au-dessous de la pression $0^{mm},7$ à laquelle la discontinuité se présente; tandis que Bohr trouve $k = 1,045\, k$. Sutherland, en examinant les valeurs données par Bohr pour p et pour v, trouve en effet qu'avec la même approximation avec laquelle on a les deux équations de Bohr on pourrait faire :

pour la série I de Bohr :

$$(p + 0,11)\, v = k \quad \text{et} \quad (p + 0,043)\, v = k$$

et pour la série II

$$(p + 0,10)\, v = k \quad \text{et} \quad (p = 0,057)\, v = k.$$

En prenant la moyenne entre les valeurs $0^{mm},043$ et $0^{mm},057$ de α' dans ces équations, c'est-à-dire en faisant $\alpha' = 0^{mm},05 = 65 \times 10^{-6mm}$, avec cette valeur la pression à laquelle, dans les expériences de Crookes, l'anomalie (qui est comprise entre 300 et 200×10^{-6} atmosphère) cesse, serait

$$p > 3\,\alpha'$$

et très probablement $p = 4\,\alpha'$.

Par ces valeurs de p la (6) donnerait pour x des valeurs comprises entre $\frac{4}{3}$ et $\frac{5}{4}$. Et en observant que la pression p, à laquelle, selon mes expériences, la loi de Boyle redevient vraie, aurait avec cette valeur nouvelle de α' la relation

$$p = 10\,\alpha';$$

on déduirait de mes expériences

$$x = \frac{11}{10};$$

il n'y aurait donc pas de raison de retenir que le nouveau groupe moléculaire aboutirait à la formation de l'ozone.

Threlfall [1] a prouvé expérimentalement que l'ozone

[1] *Journ. a. Proceed. of the Royal Society of New South Wales*, vol. 31, p. 79; 1897.

ne se forme pas. En voulant se rendre raison du noircissement qui se produit à de hautes raréfactions dans les tubes où le mercure tombe dans la pompe Sprengel, Threlfall avait pensé qu'à des pressions très basses l'oxygène acquérait une plus grande énergie d'oxydation, et, à l'époque où il faisait des recherches dans ce sens, il fut déterminé par Sutherland à rechercher si l'oxygène se changeait, à la pression de presque $0^{mm},25$, spontanément en ozone, comme il résultait de la théorie susexposée. Mais il ne put constater cette transformation, bien que le réactif employé (une solution d'iodure de potassium et de colle d'amidon dans la glycérine) eût décelé une quantité extrêmement petite d'ozone. En effet, tandis qu'une seule bulle d'oxygène qui avait traversé un appareil à ozone colorait la solution, on n'obtenait pas de coloration sensible par plusieurs bulles d'oxygène restées pendant de longues heures à la pression de $0^{mm},25$, pression indiquée par Sutherland comme étant la plus adoptée pour la transformation en ozone.

L'hypothèse donc de la formation de groupes moléculaires, bien qu'elle ne soit pas en contradiction avec les conceptions fondamentales de la théorie cinétique, se présente toujours un peu arbitraire, et il est difficile, pour ne pas dire impossible, d'en contrôler la validité par la méthode expérimentale. Mais on ne doit pas oublier que cette hypothèse pourrait trouver quelque appui dans la grande instabilité du spectre de l'oxygène par les variations de la pression et de la température, et l'on ne doit pas non plus oublier qu'à de basses pressions une raison semblable pourrait être invoquée aussi pour les autres gaz. En effet, Ebert [1], en étudiant les variations de la longueur de l'espace obscur cathodique dans les différents gaz aux variations de la pression, trouva que dans la courbe qui représente cette longueur en fonction de la

---

[1] *Verh. d. Deutsch. Phys. Gesell.*; 1900.

pression a pour tous les gaz étudiés par lui une discontinuité.

Il est remarquable que la discontinuité se présente pour l'oxygène à la même pression de $0^{mm},7$ à laquelle se présente l'anomalie pour la loi de Boyle.

Pour les autres gaz, les pressions auxquelles la discontinuité se présente sont :

H^2.	CO.	N^2.	CO^2.	Air.
2,0	1,3	1,0	1,1	$0^{mm},9$ de Hg

et il est aussi remarquable que pour l'air cette pression soit égale à $\frac{1}{5}$ de la pression de l'oxygène plus $\frac{4}{5}$ de celle pour l'azote; et que celle pour CO^2 soit $\frac{7}{11}$ de $1,3 + \frac{4}{11}$ de $0,7$, c'est-à-dire qu'elle soit égale à la somme des pressions partielles des gaz dans lesquels CO^2 se décompose, CO et O^2.

On dirait donc que pour chaque gaz la longueur de la trajectoire moyenne moléculaire et, par suite, la cohésion changent brusquement à une certaine pression caractéristique pour chaque gaz ([1]).

Expériences sur l'hydrogène.

24. L'hydrogène a été obtenu par la réaction bien connue du zinc sur l'acide sulfurique pur; et on le fit passer à travers une solution de nitrate d'argent pour éliminer les traces d'hydrogène sulfureux et arsenical.

Avec les cylindres en fer.

	p.	*v*.	*pv*.	β.	*t*.
1	4,122	1301,865	5366,2874	0,9571	15,12 °C.
2	7,802	685,819	5350,7598		
1	3,210	1301,880	4189,0339	1,0016	15,12
2	6,103	680,866	4185,8400		

([1]) Toutefois, pour montrer l'incertitude de l'hypothèse que, à des pressions inférieures à $0^{mm},1$, l'oxygène forme des groupes moléculaires, reste ce qu'Ebert a constaté (*Verh. d. Deutsch. Phys. Gesell.*, 1900),

Avec les cylindres en fer. (Suite.)

	p.	*v.*	*pv.*	β.	*t.*
1	3,324	1301,855	3025,5114	1,0030	°C. 25,12
2	4,422	685,823	3032,7084		
1	1,015	1301,820	1321,3474	1,0001	15,12
2	1,927	685,776	1321,4920		
1	0,868	1301,840	1129,9964	1,0032	15,14
2	1,653	685,804	1133,6342		
1	0,714	1301,805	929,4890	0,9923	15,15
2	1,345	685,764	922,3524		
1	0,626	1301,810	814,9333	1,0039	15,15
2	1,193	685,776	818,1308		
1	0,530	1301,780	689,9418	1,0056	15,18
2	1,012	685,739	693,8080		
1	0,412	1301,790	536,3374	1,0001	15,18
2	0,783	685,768	536,9562		
1	0,232	1301,745	302,0050	0,9990	15,18
2	0,440	685,713	301,7138		
1	0,156	1301,705	203,0660	0,9929	15,16
2	0,294	685,773	201,6172		
1	0,086	1301,690	111,9453	0,9992	15,16
2	0,162	685,649	111,0751		
1	0,061	1301,710	79,4043	1,0016	15,12
2	0,116	685,683	79,5392		
1	0,031	1301,720	40,3533	0,9856	15,00
2	0,058	685,705	39,7709		
1	0,021	1301,700	27,3357	1,0033	15,00
2	0,040	685,668	27,4267		

Avec les cylindres en verre.

	p.	*v.*	*pv.*	β.	*t.*
1	2,982	1383,905	4126,8047	1,0008	15,00
2	5,421	761,887	4130,1895		
1	1,506	1383,840	2084,0477	1,0019	15,00
2	2,741	761,816	2088,1377		

c'est-à-dire qu'à des basses pressions correspondant à la formation des rayons cathodiques, l'oxygène se comporte comme un gaz biatomique.

Avec les cylindres en verre. (Suite.)

	p.	*v.*	*pv.*	β.	*t.*
1	1,002	1383,745	1386,5126	1,0108	°C. 15,01
2	1,840	761,683	1401,4968		
1	0,820	1383,710	1134,6420	1,0082	15,01
2	1,502	761,678	1144,0405		
1	0,504	1383,680	697,3746	1,0125	15,05
2	0,927	791,721	706,1153		
1	0,331	1383,860	458,0575	0,9996	10,05
2	0,601	761,825	457,8570		
1	0,110	1383,875	152,2263	1,0059	14,80
2	0,201	761,836	152,4254		
1	0,084	1383,720	116,2325	1,0930	14,80
2	0,153	761,687	116,5381		
1	0,062	1383,625	85,8255	0,9939	14,80
2	0,112	761,609	85,3002		
1	0,042	1383,600	62,2620	0,9908	14,80
2	0,081	761,560	61,6863		
1	0,031	1383,520	42,8891	1,0120	14,82
2	0,057	761,499	43,4054		
1	0,019	1383,510	26,2867	0,9849	14,86
2	0,034	761,499	25,8905		

On peut considérer, en s'appuyant sur les expériences faites avec l'un et avec l'autre appareil, que l'hydrogène suit sans exception la loi de Boyle, jusqu'à des pressions de presque $\frac{2}{100}$ de millimètre. Les résultats obtenus avec les cylindres en verre sont moins réguliers que ceux obtenus par les cylindres en fer; mais cependant, en considérant l'exiguïté des pressions auxquelles les irrégularités apparaissent, on peut comprendre ces dernières entre les limites des erreurs d'observation.

Expériences sur l'anhydride carbonique.

25. L'anhydride carbonique a été préparée par la réaction du carbonate de calcium et de l'acide chlorhydrique; pour éliminer les traces d'acide chlorhydrique, on la fit

barboter à travers une solution de bicarbonate de sodi

Avec les cylindres en fer.

	p.	*v*.	*pv*.	β.	
1	4,006	1302,020	5215,8923	0,9984	1
2	7,592	685,918	5207,4896		
1	3,214	1302,005	4284,6448	1,0022	1
2	6,115	685,862	4194,0468		
1	2,822	1302,890	3676,7550	1,0039	1
2	5,383	685,733	3691,3008		
1	2,005	1301,880	2610,2690	1,0025	1
2	3,817	685,570	2616,8212		
1	1,341	1301,610	1745,4584	0,9964	1
2	2,537	685,521	1739,1668		
1	0,864	1301,530	1124,5218	1,0040	1
2	1,647	685,515	1129,0460		
1	0,591	1301,620	1769,2573	0,9927	1
2	1,114	685,502	763,6493		
1	0,482	1301,640	627,3904	0,9845	1
2	0,901	685,510	617,6446		
1	0,316	1301,680	411,3307	0,9883	1
2	0,593	685,548	406,5298		
1	0,168	1301,635	218,6746	0,9844	1
2	0,314	685,532	215,2570		
1	0,096	1301,590	124,9526	0,9710	1
2	0,177	685,508	121,3348		
1	0,052	1301,565	67,6814	0,9723	1
2	0,096	685,502	65,8082		
1	0,033	1301,540	42,9508	0,9416	1
2	0,059	685,506	40,4488		
1	0,020	1301,560	26,0312	0,9480	1
2	0,036	685,521	24,6787		

Avec les cylindres en verre.

	p.	*v*.	*pv*.	β.	
1	3,904	1383,700	5402,1212	1,0019	1
2	7,106	761,712	5412,7250		
1	2,820	1383,725	3902,1405	1,0039	1
2	5,143	761,704	3917,4445		

Avec les cylindres en verre. (Suite.)

	p.	*v*.	*pv*.	β.	*t*.
1	1,714	1383,680	2371,6270	0,9946	°C. 15,15
2	3,097	761,682	2358,9291		
1	0,906	1383,670	1203,6049	0,9897	15,18
2	1,629	761,661	1240,7456		
1	0,506	1383,615	769,2900	0,9851	15,18
2	0,995	761,629	757,8207		
1	0,301	1383,585	416,4591	0,9766	15,30
2	0,534	761,611	406,7003		
1	0,225	1383,575	311,3045	0,9786	15,35
2	0,400	761,602	304,6407		
1	0,140	1383,710	193,7193	0,9712	15,45
2	0,247	761,694	188,1384		
1	0,082	1383,685	113,4621	0,9734	15,60
2	0,145	761,678	110,4433		
1	0,046	1383,685	63,6492	0,9693	15,65
2	0,081	761,654	61,6939		
1	0,038	1383,640	52,5783	0,9561	15,65
2	0,066	761,633	50,2677		
1	0,032	1383,615	44,2757	0,9633	15,75
2	0,056	761,615	42,6504		
1	0,028	1383,620	38,7413	0,9436	15.80
2	0,048	7610610	36,5573		
1	0,019	1383,380	26,2879	0,9271	15,82
2	0,032	761,602	24,3712		

L'anhydride carbonique s'éloigne d'une manière assez sensible de la loi de Boyle, car elle se comprime plus que la loi ne le comporte; et cela se manifeste plus fortement dans l'appareil en verre. Mais le phénomène, comme on verra bientôt, doit être attribué, au moins en partie, à l'absorption des récipients.

ÉTUDE DE L'ABSORPTION PAR LES PAROIS.

26. En général les divergences plus ou moins sensibles de la loi de Boyle, qui apparaissent dans l'air atmosphérique, dans l'oxygène et dans l'anhydride carbonique,

pourraient en partie dépendre, surtout pour cette dernière, de l'absorption variable des parois des récipients pour les gaz qu'ils contiennent.

Déjà Van der Ven (1) s'occupa de cette question. Il chercha à voir si, en augmentant d'une manière remarquable la surface d'absorption, la condensation augmentait aussi. Dans ce but il plaça dans un récipient en verre plusieurs petites balles aussi en verre, mais il trouva que la condensation, au lieu d'augmenter, restait la même ou tendait à diminuer.

Baly et Ramsay (2), en cherchant si l'éprouvette de MacLeod se prêtait pour une détermination exacte des petites pressions, trouvèrent, comme nous l'avons vu, que seulement avec l'hydrogène on obtenait des indications méritant confiance jusqu'à des pressions très basses; c'est-à-dire que l'hydrogène seulement, en augmentant la pression, ne se condensait pas sur les parois du verre, tandis que pour les autres gaz les indications étaient tout à fait fallacieuses. Ils attribuèrent les divergences observées à la condensation de l'anhydride carbonique sur les parois des récipients.

D'autres expériences, par contre, tendent à prouver que l'absorption dépend des conditions des parois; on devrait donc la considérer comme de nature chimique. Ainsi, Warburg et Ihmori (3), en étudiant les couches de vapeur d'eau qui se déposent sur le verre, montrent que la formation de ces couches dépend de la composition du verre et surtout de la quantité d'alcalis qu'il contient.

Ainsi, d'autre part, Krause (4), en étudiant la condensation de l'anhydride carbonique à la surface du verre, trouve que, en l'absence absolue d'une couche d'eau, l'anhydride carbonique ne se condense pas aussi bien dans le

(1) *Arch. du Musée de Teyler*, 2e série, Vol. III, p. 349; 1890.
(2) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXVIII, p. 301; 1894.
(3) *Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 481; 1886; et t. XXXI, p. 1006; 1887.
(4) *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 923; 1889.

cas où le verre aurait été traité avec l'eau bouillante pour diminuer sur la surface la proportion d'alcali, que quand il n'aurait pas été traité de cette manière. Mais si on laisse déposer de l'eau sur le verre, on produit de suite une condensation du gaz, condensation qui est bien plus forte quand le verre contient la quantité normale d'alcali, que lorsqu'on en enlève une partie.

Sutherland ([1]) a essayé de rechercher théoriquement si l'on peut avoir sur les parois des récipients une condensation appréciable des gaz contenus. Le point de départ des considérations théoriques de Sutherland est la formule

$$\log \frac{p}{p_a} = \frac{6 A \pi \rho_2}{v_1^2} \log \frac{Z_a}{Z},$$

que donne la pression p en fonction de la distance Z de la paroi d'un récipient, quand on connaît la pression p_a à n'importe quelle distance déterminée Z_a. Dans cette formule, A est la constante de l'expression $\frac{3 A m_1 m_2}{r^4}$ qui, selon Sutherland, représente l'attraction qui s'exerce entre deux molécules m_1, m_2 placées à la distance r; ρ_2 est la densité du solide constituant les parois, et v_1 la vitesse moléculaire du gaz.

Cette formule a été déduite par Sutherland dans ses études sur la loi des attractions moléculaires ([2]) et elle présuppose que les molécules s'attirent en raison inverse de la quatrième puissance de la distance.

De cette formule il obtient, pour la masse M de gaz contenue dans un volume v, la valeur

$$(1) \qquad M = \rho v + M \frac{\beta}{k} - \frac{S Z_s (\rho_s - \rho)}{2},$$

tandis que, si la densité était partout égale à la densité ρ_1 qu'on a à une distance assez grande de la paroi, on aurait $M = \rho v$.

([1]) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLIII, p. 11; 1897.
([2]) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXV, p. 211; 1893.

Dans cette équation, $k = mv^2$ est le double de la force vive moyenne d'une molécule gazeuse, et $\beta = 6\,A\,m_1\,\pi\,\rho_2$ est la force qu'un long cylindre de 1^{cm^2} de base exerce sur 1^{mol} du gaz placée sur l'axe à 1^{cm} d'éloignement de la base; par conséquent, le terme $\frac{B}{k}$ est très petit. Et, puisque M doit être plus grande que ρv, on voit que la quantité de gaz condensé sur la surface S des parois, c'est-à-dire $\frac{S\,Z_s(\rho_s - \rho)}{2}$, doit être toujours plus petite que $M\,\frac{\beta}{a}$, c'est-à-dire elle doit être toujours plus petite d'une fraction très petite de la masse totale M du gaz. Sutherland conclut de cela que l'effet de la condensation superficielle est tout à fait négligeable et qu'on ne peut l'invoquer pour expliquer les anomalies de la loi de Boyle, que les gaz présentent.

Or, il faut observer que cette conclusion de Sutherland est en contradiction directe avec la croyance commune que l'effet de la condensation superficielle doit s'augmenter à l'augmentation de la raréfaction. Mais Sutherland dit que cette croyance est dérivée, en premier lieu, du fait que l'on admet théoriquement que la masse d'un gaz doit être représentée par une équation de la forme

$$M = \rho v + S(\rho_s - \rho), \qquad (2)$$

dans laquelle, contrairement à la formule qu'il a obtenue, le terme superficiel a un signe positif, et, puisque ρ_s diminue moins rapidement que ρ, la valeur de $S(\rho_s - \rho)$ croît avec la raréfaction; et en deuxième lieu de l'observation constante de la grande difficulté qu'on rencontre à libérer les solides de la pellicule gazeuse qui en revêt la surface.

Puisqu'il retient exacte la relation (1) qu'il a trouvée pour M, Sutherland ne s'arrête pas à discuter si la relation (2) est ou n'est pas admissible; et il en tire directement la déduction qu'il n'y a pas d'attraction physique entre gaz et solide suffisante pour condenser sur le solide une quantité appréciable de gaz.

Mais, même si cette déduction peut être acceptée, la conclusion finale, que Sutherland formule dans les termes qui vont suivre, ne paraît pas cependant assez justifiée :

« Si la loi de l'inverse de la quatrième puissance pour l'action moléculaire est vraie, la condensation des gaz sur les surfaces solides ordinaires à des pressions très éloignées de celles de la liquéfaction ne se produit pas en quantités mesurables avec les moyens jusqu'ici connus, et la déviation apparente à la loi de Boyle, par le fait de la condensation, est trop petite pour avoir été jusqu'ici découverte, et elle ne doit pas devenir relativement plus grande dans les gaz raréfiés que dans ceux plus denses. »

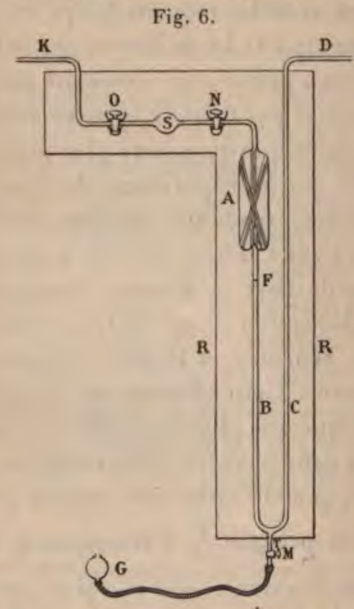
Or, il est vrai que les expériences de Van der Ven, que nous avons citées, semblent appuyer cette conclusion; mais d'ailleurs, pour l'anhydride carbonique par exemple, les expériences de Baly et Ramsay démontrent qu'il y a certainement absorption de gaz de la part du verre, et les expériences de Warburg et Ihmori et de Krause tendent aussi à le prouver. Cette absorption sera peut-être plus de nature chimique que physique; elle sera une espèce de *solution* du gaz dans le verre. Cela serait en concordance avec le fait que, quand l'anhydride carbonique est arrivée à la pression de presque $\frac{1}{10^6}$ d'atmosphère, il n'est plus possible de faire diminuer cette pression, qui serait donc la pression de dissociation pour la combinaison entre anhydride carbonique et verre. Mais, qu'elle soit de nature chimique ou de nature physique, l'absorption de l'anhydride carbonique sera toujours déterminée par des actions moléculaires, et elle peut se produire en telles quantités qu'il est possible d'expliquer, au moins en partie, les divergences de la loi de Boyle.

Dans cette incertitude d'idées et discordance d'opinion, il m'a paru qu'il ne serait pas dépourvu d'intérêt le fait d'instituer quelques expériences pour essayer de décider si l'absorption du gaz par les parois du récipient qui le

contient existe, ou n'existe pas, et, dans le cas où l'absorption se produirait, si elle changerait avec les variations de la pression du gaz. J'ai exécuté ces expériences aussi bien dans des récipients en verre que dans des récipients en fer.

L'appareil que j'ai d'abord employé se compose essentiellement d'une ampoule en verre A (*fig.* 6) où l'on

Fig. 6.



introduit le gaz à étudier et dans laquelle, pour ménager au gaz une surface assez grande, on place plusieurs petites baguettes en verre. L'ampoule se prolonge au-dessous par un tube long et mince en forme de U, BC, qui se rattache à l'autre bout D avec une pompe pneumatique à mercure. A sa partie supérieure, l'ampoule A est unie, au contraire, à un tube plié à angle qui aboutit à un robinet N, qui tient d'une manière parfaite fermé, pour précaution plus grande, au-dessus et au-dessous avec deux gobelets pleins de mercure. Au delà de ce robinet, on place un petit ballon S, puis un deuxième robinet O,

point de repère F et, en mesurant la différence de niveau, on calculait la nouvelle pression du gaz.

Qu'on indique avec v le volume du petit ballon S compris entre les deux robinets O et N, et avec V celui de l'ampoule A entre le robinet N et le point de repère; ces volumes ont été, par des expériences préliminaires, déterminés avec exactitude.

S'il n'y avait pas eu d'absorption, en indiquant avec p la pression du gaz contenu avant en S, avec P celle du gaz contenu en A, et avec H la pression finale, c'est-à-dire quand le robinet N est ouvert, on aurait dû avoir, en admettant la loi de Boyle,

$$H(v + V) = pv + PV.$$

On regardait si cette valeur de H concordait avec celle donnée par l'expérience, le robinet N aussitôt ouvert; mais, en attendant, on continuait à suivre constamment la position du ménisque du mercure dans les branches du tube en U.

Dans le cas où il y aurait eu de l'absorption, il était difficile d'admettre que le phénomène arrivât complet au premier instant; on devait donc voir un mouvement successif dans le ménisque du mercure.

La première lecture devait déjà donner le premier indice de l'absorption, car il s'agissait d'une pression finale qui n'était pas extrêmement basse et, par conséquent, la loi de Boyle était sensiblement applicable dans l'intervalle. On devait avoir, en outre, un indice ultérieur dans le mouvement successif du ménisque.

Pour avoir, dans ces mesures, une sensibilité bien plus grande, je me suis servi des deux appareils employés pour l'étude de la loi de Boyle, c'est-à-dire que j'ai ajouté à chaque appareil un petit ballon α (*voir* la figure 3) terminé par deux robinets, le premier desquels s'unit aux autres

parties de l'appareil, et le deuxième au récipient d'où le gaz, pur et sec, arrive.

La manière d'expérimenter a été tout à fait semblable à celle employée dans la disposition sus-décrite.

Aussi bien avec le premier appareil qu'avec ces derniers, j'ai fait plusieurs expériences avec l'hydrogène, l'air, l'oxygène et l'anhydride carbonique. Ces expériences, dont il serait trop long et inutile de rapporter ici les résultats détaillés, prouvent que pour l'hydrogène il n'y a absolument pas d'absorption, soit dans des récipients en verre, soit dans des récipients en fer; pour l'air et l'oxygène, on commence à observer au-dessous de 1^{mm} de pression, dans les récipients en verre, une légère absorption; pour l'anhydride carbonique, cette absorption est certaine, et il semble que sa valeur, par rapport à la masse du gaz, augmente avec la raréfaction.

Je me propose de poursuivre, avec des méthodes plus parfaites, cette recherche dont j'ai donné aujourd'hui une solution approximative.

Conclusions générales.

27. Les expériences actuelles nous autorisent à conclure :

1° Que l'hydrogène suit la loi de Boyle pour des pressions inférieures à 1^{atm} jusqu'à $0^{mm},02$ environ;

2° Que l'air s'éloigne légèrement de cette loi entre 2^{mm} et 5^{mm};

3° Que l'oxygène subit un saut dans son allure à $0^{mm},7$ environ;

4° Que l'anhydride carbonique à de basses pressions se comprime plus que la loi de Boyle ne le comporte, probablement à cause de l'absorption par les parois des récipients;

5° On peut donc retenir que, exception faite de l'oxygène, et de l'air par conséquent, on ne constate pas, pour les gaz étudiés par moi, des anomalies qu'on ne puisse

expliquer par les conditions inévitables des expériences.

Du reste, l'observation de Sutherland que, si la loi $pv =$ const. ne valait pas à de basses pressions, il faudrait supposer que la matière possédât des propriétés qui ne sont pas considérées dans la théorie cinétique, ne me semble pas admissible.

Dans la théorie cinétique, en effet, on établit la formule $pv =$ const. en négligeant la cohésion et le volume moléculaire; dans les formules de Van der Waals et de Clausius, qui sont du type

$$(p+a)(v-b) = \text{const.},$$

on tient compte de ces deux quantités; tandis que Bohr, en se servant de la formule

$$(p+\alpha)v = k,$$

admet implicitement que l'on doit tenir compte de la seule cohésion. Et puisque, si, à une pression donnée, une discontinuité soudaine se présente, il faut se servir de deux valeurs différentes de la constante α pour représenter la loi de la compressibilité au-dessus et au-dessous de cette pression, on arrive à supposer que la cohésion du gaz subit une variation brusque à cette même pression. On voit donc que, si cette variation de la cohésion est en réalité soudaine et assez grande, la manière de se comporter analogue à celle de l'oxygène ne pourra être représentée ni par la formule

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k$$

de Van der Waals, ni par la formule

$$\left[p+\frac{a}{\mathrm{T}(v+\beta)^2}\right](v-b) = k$$

de Clausius; parce que, dans l'une et dans l'autre, l'effet de la cohésion se rend toujours plus petit et change avec continuité par l'augmentation du volume.

Mais si tous les gaz, à des pressions déterminées, présentaient le même phénomène que l'oxygène, il faudrait en conclure que l'équation caractéristique devrait avoir la forme

$$[p+\varphi(a,v,T)](v-b)=k,$$

où $\varphi(a,\nu,T)$ devrait être une fonction qui fût continue pour les valeurs de ν comprises entre des limites données, mais qui présentât une discontinuité pour une ou pour plusieurs valeurs données de v.

Puisque la théorie cinétique n'exclut pas qu'à des fréquences données des chocs réciproques, des groupes moléculaires plus ou moins complexes puissent se former ou se détruire, rien ne s'oppose à ce que, théoriquement, on retienne que la force de cohésion moléculaire, qui est celle dont la formation de ces groupes dépend, puisse subir des variations comme celles que la $\varphi(a, v, T)$ sus-indiquée devrait, comme nous l'avons dit, présenter.

Je remercie bien vivement MM. le Dr Pandolfi et Cassuto pour l'œuvre intelligente et constante qu'ils m'ont prêtée dans une grande partie de ces difficiles recherches.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES SULFURES ET SÉLÉNIURES;

Par M. H. PÉLABON,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

Le gaz hydrogène, en réagissant à chaud sur les sulfures métalliques, réduit un grand nombre de ces composés; on obtient d'une part de l'hydrogène sulfuré, et d'autre part soit le métal, soit un sulfure renfermant moins de soufre que le corps d'où l'on est parti.

Il suffit, par exemple, de faire passer un courant d'hydrogène sur du sulfure d'argent pour produire de l'argent

métallique; le même gaz, passant sur du bisulfure d'étain, le transforme en protosulfure; ces deux réactions se produisent déjà nettement à 440°.

Des faits analogues peuvent être observés avec les séléniures.

Dans certains cas, la réaction inverse est possible dans les mêmes limites de température; c'est ainsi que l'argent, chauffé dans un courant de gaz sulfhydrique, donne du sulfure Ag^2S; le protosulfure d'étain, dans les mêmes conditions, donne du bisulfure.

Si l'on fait réagir les corps dans un espace clos dont tous les points sont à la même température, les deux réactions inverses conduisent à un état d'équilibre chimique. Ce sont ces états d'équilibre que nous nous proposons d'étudier dans ce Travail.

Plusieurs cas sont à distinguer :

1° Le sulfure et le métal correspondant sont solides et fixes à la température de l'expérience; on a alors à étudier, comme dans le cas du *sulfure d'argent*, un système renfermant un mélange gazeux homogène en présence de deux corps solides séparés.

2° Les deux corps sont volatils, mais ne se mélangent pas comme dans l'exemple du *sulfure* et du *séléniure de mercure*. Dans ce cas, on peut avoir à considérer un système partiellement hétérogène si l'un des corps, mercure et sulfure de mercure, est en excès, ou si les deux corps existent en même temps dans le tube; si ces conditions ne sont pas remplies, le système obtenu est absolument homogène.

3° On peut avoir, dans d'autres cas, deux mélanges homogènes en présence, l'un gazeux, l'autre liquide; ceci se produit avec les *sulfures d'arsenic, d'antimoine, de bismuth*.

Méthode expérimentale. — Pour étudier ces différents systèmes en équilibre, nous avons employé la méthode du refroidissement brusque dans les limites de

température où elle est susceptible de donner des résultats exacts.

Les corps que l'on veut faire réagir sont maintenus en tube scellé, pendant un temps suffisamment long, à une température invariable; on les refroidit alors brusquement en les retirant rapidement du fourneau et en les faisant tourner en fronde à l'aide d'un fil de fer auquel ils sont attachés. Quand la vitesse de la réaction est suffisamment faible, on peut admettre, sans erreur sensible, que la constitution du mélange gazeux ne varie pas pendant la durée très courte du refroidissement. Pour connaître la composition de ce mélange, il suffit d'ouvrir le tube sur le mercure, de faire passer le gaz dans une éprouvette graduée parfaitement remplie de mercure; une première lecture donne le volume total du gaz, dont il est facile de connaître la température et la pression; on introduit alors quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, l'hydrogène sulfuré est absorbé; une seconde lecture donne le volume d'hydrogène libre. Soient V le volume total du gaz, v le volume de l'hydrogène libre, ces deux volumes étant ramenés à la même température et à la même pression; le rapport ρ du volume de l'hydrogène sulfuré au volume total est donné par

$$\rho = 100\,\frac{V - v}{V},$$

si l'on exprime ρ en centièmes du volume total.

Les températures de 350° et 440° ont été obtenues au moyen de bains de vapeur de mercure bouillant et de soufre bouillant. Les températures supérieures à 440° étaient données par un fourneau composé d'un cylindre en fonte très épais de 50^{cm} de longueur, $7^{cm},5$ de diamètre extérieur, 3^{cm} de diamètre intérieur; ce cylindre pouvait être fermé à ses extrémités par des tampons d'amiante. Il était disposé suivant l'axe d'un four cylindrique formé de briques et d'argile, de telle manière que

les flammes des becs de Bunsen employés au chauffage étaient obligées de lécher la surface du cylindre de fonte sur une longueur de 25^{cm}. Au moyen d'une pince thermo-électrique, on pouvait constater que, sur une longueur de 10^{cm} environ, la température était suffisamment constante; c'est dans cet espace que les tubes en expérience étaient placés.

Le gaz servant au chauffage passait, avant d'arriver aux brûleurs, dans un régulateur de pression (système Elster); la température demeurait suffisamment constante pour permettre de faire des expériences précises, d'autant plus que ces expériences aux températures élevées étaient souvent de courte durée.

Enfin, pour les températures inférieures à 300°, nous avons employé un bain d'huile en faisant passer le gaz des brûleurs dans un régulateur de pression suivi d'un régulateur de température.

Sulfure d'argent.

La réduction du sulfure d'argent par l'hydrogène a été mise en évidence en 1879 par M. Margottet (1); il a montré qu'il suffit de chauffer le sulfure d'argent cristallisé, pendant quelques heures vers 500°, en tube scellé dans une atmosphère d'hydrogène, pour constater que la réduction s'est effectuée en différents points de la masse. L'argent mis en liberté est sous forme de fils très fins, semblable à l'argent filiforme de la nature.

M. Berthelot (2) a vérifié inversement que l'hydrogène sulfuré est décomposé vers 550° par l'argent, avec formation de sulfure et d'hydrogène.

Nous avons pu constater que, en réalité, ces deux réactions inverses peuvent se produire à des températures

(1) Margottet, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1879.
(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 440.

bien plus basses; dans un système qui renferme initialement de l'hydrogène et du sulfure d'argent, il se forme, dès que la température dépasse 250°, de l'hydrogène sulfuré dont la proportion croît d'abord avec le temps, puis demeure invariable; dans un tube où l'on a enfermé au contraire de l'hydrogène sulfuré et de l'argent métallique, la proportion de gaz sulfhydrique diminue jusqu'à une certaine limite.

Températures supérieures à 280°. — Pour une même valeur de la température supérieure à 280°, les deux limites sont identiques et l'on peut observer une série d'états d'équilibre du système argent, sulfure d'argent, hydrogène, hydrogène sulfuré.

Si l'on caractérise ces états par les valeurs du rapport ρ correspondantes, on a les nombres suivants :

Température.	Valeur de ρ.
360°	21,02
440	19,85
520	18,60
615	17,00
710	16,08

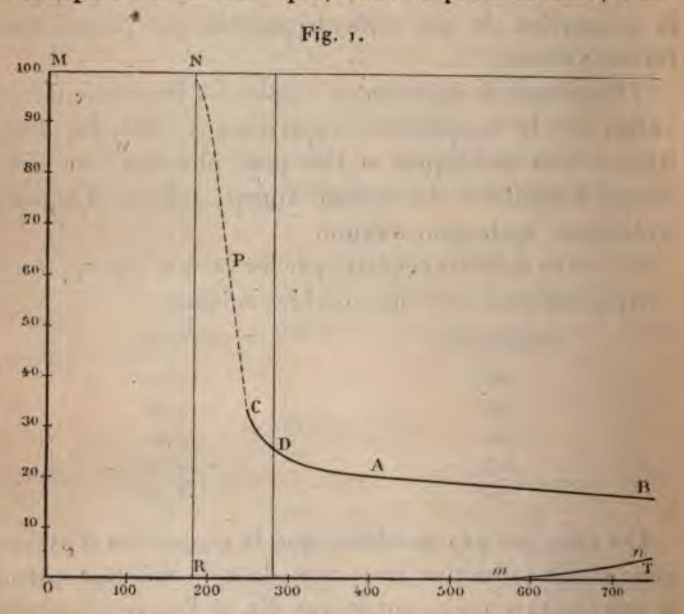
On voit, par ces nombres, que la proportion d'hydrogène sulfuré diminue lentement dans le mélange quand la température croît; autrement dit, si l'on représente la suite des états d'équilibre du système par une courbe obtenue en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs de ρ correspondantes, cette courbe se rapproche lentement de l'axe des abscisses à mesure que la température croît (*fig.* 1).

Une expérience assez simple confirme ce résultat : on prépare deux tubes scellés séparés chacun en deux parties par un étranglement; dans l'une des parties l'on met du sulfure d'argent, dans l'autre de l'argent; les tubes contiennent en outre de l'hydrogène sec. On chauffe les deux appareils en même temps, mais on s'arrange de

manière que les deux portions d'un même tube soient à des températures différentes : 440° et 360° par exemple; dans l'un des tubes, c'est le sulfure d'argent qui est maintenu à la température la plus élevée; dans l'autre, c'est au contraire l'argent.

L'expérience montre que, dans le premier tube, l'ar-

Fig. 1.



gent reste toujours brillant : il ne se sulfure pas; c'est que, en effet, d'après les résultats précédents, la quantité d'hydrogène sulfuré produit à 440° est un peu inférieure à celle qui devrait se trouver dans le mélange pour attaquer l'argent à 360°. On remarque encore, dans ce cas, qu'il se produit de l'argent filiforme qui cesse bientôt de se développer.

Dans l'autre tube, l'argent se ternit, et le métal filiforme qui prend naissance sur le sulfure continue à se développer avec le temps. La quantité d'hydrogène sulfuré produit à 360° est, en effet, supérieure à celle qui doit se trouver dans le mélange pour attaquer l'argent à 440°; ce

métal détruit l'excès de gaz sulfhydrique en se sulfurant et l'hydrogène libéré de ce chef réagit de nouveau sur le sulfure. Les mêmes réactions se continuant, la masse d'argent filiforme croît avec le temps.

La portion de courbe que nos expériences ont permis de tracer peut être confondue avec une ligne droite entre les ordonnées correspondantes à 360° et à 700°. Entre 280° et 360°, les points de la courbe sont situés un peu au-dessus de la droite précédente prolongée; à 280°, on trouve pour ρ un nombre voisin de 25.

Les résultats expérimentaux sont en complet accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température, si l'on admet la réaction suivante :

(1) $Ag^2S\,(\text{cristallisé}) + H^2\,(\text{gaz}) = H^2S\,(\text{gaz}) + Ag^2\,(\text{solide})$

qui, à 15°, est accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à $1^{\text{cal}},59$, est encore exothermique à la température de nos expériences.

D'après la loi du déplacement de l'équilibre, une légère élévation de température du système doit modifier celui-ci dans un sens tel que, si cette modification avait lieu à température constante, elle absorberait de la chaleur; comme la réaction (1) est exothermique, c'est la réaction inverse qu'une élévation de température doit produire; la proportion d'hydrogène sulfuré doit donc diminuer quand la température croît; c'est bien ce qui a lieu.

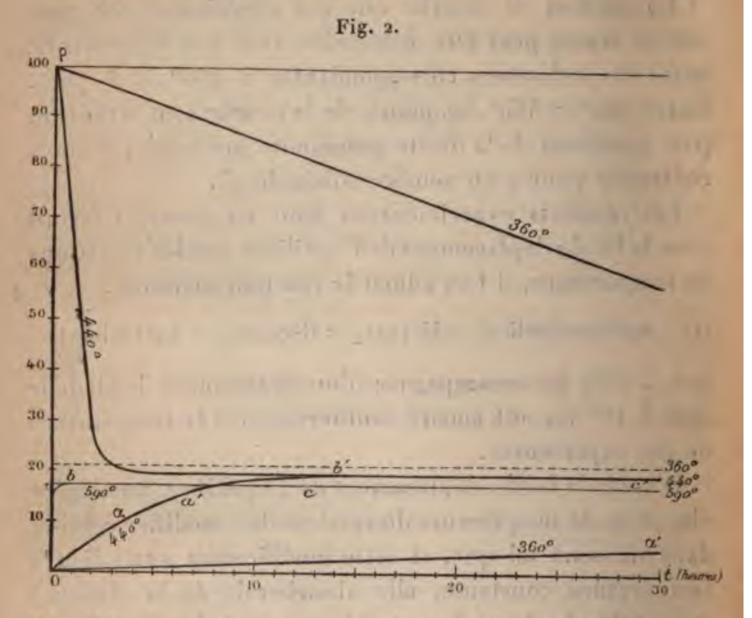
Remarque. — Il n'est pas nécessaire que tous les points du tube soient maintenus à la même température; les résultats sont absolument les mêmes si l'on se contente seulement de chauffer la portion de l'appareil qui contient le morceau d'argent ou de sulfure d'argent. L'équilibre est atteint, dans ce cas, en un temps un peu plus long, mais il est caractérisé par la même valeur du rapport ρ.

Vitesse de la réaction. — Quel que soit le système initial, l'équilibre est atteint après un temps de chauffe d'autant plus long que la température est plus basse.

Pour chaque valeur de la température, on peut tracer une courbe en portant en ordonnées les valeurs de ρ et en abscisses les temps de chauffe.

A 590° on a la courbe O*bc* (*fig.* 2), qui fait voir que

Fig. 2.



l'équilibre est obtenu en quelques minutes; à 440°, la courbe O*a'b'c'* montre que la valeur de ρ ne demeure invariable que quand le temps de chauffe dépasse 15 heures. Ces courbes, en général, se composent de deux portions presque droites Oα, *b'c'* raccordées par un arc α*a'b'*. A 360° la partie droite Oα', correspondante à Oα, est très peu inclinée sur l'axe O*t*; on n'arrive à l'équilibre à cette température qu'après un temps de chauffe supérieur à 200 heures.

Quand la température devient inférieure à 350°, les deux réactions se produisent avec une lenteur extrême; c'est ainsi, par exemple, qu'à 280° il faudrait environ 3000 heures pour que la proportion d'hydrogène sulfuré n'augmente plus dans un système qui renferme initiale-

ment du sulfure d'argent et de l'hydrogène. Nous avons réduit considérablement dans ces conditions la durée des expériences en introduisant dans les tubes scellés, non pas de l'hydrogène pur, mais des mélanges en proportions connues de ce gaz et d'hydrogène sulfuré ; il a été alors facile de déterminer, pour une température donnée, le mélange dont la constitution demeure invariable en présence de sulfure d'argent ou d'argent. Il suffisait de chauffer les tubes pendant 10 ou 15 jours pour constater un changement de composition dans les systèmes trop riches ou trop pauvres en hydrogène sulfuré.

Un tube contenant un mélange caractérisé par la valeur $\rho = 34,14$ a donné, après avoir été maintenu 442 heures à 280°, $\rho = 25,27$; un autre, de même composition que le précédent, a donné, après 2543 heures, $\rho = 25,03$. Au contraire, un tube qui contenait 17 pour 100 d'hydrogène sulfuré a donné, après 2360 heures de chauffe à 280°, $\rho = 24,95$.

Quand la température des expériences dépasse 580°, l'équilibre s'établit, au contraire, en un temps très court qui peut devenir comparable à la durée du refroidissement brusque des tubes ; la méthode du refroidissement brusque ne peut plus, pour ces températures, conduire à la détermination exacte du rapport ρ; elle donne pour ce nombre une valeur trop forte. On peut tourner la difficulté en mettant à profit la remarque que nous avons faite à propos des tubes partiellement chauffés. On place le sulfure d'argent à l'extrémité chaude du tube ; on peut ainsi maintenir le corps à la température que l'on veut, l'autre extrémité du tube sortant du fourneau et étant ainsi à une température relativement très basse. L'équilibre étant établi dans un pareil tube, on retire celui-ci brusquement de l'appareil de chauffage et on le refroidit en le maintenant verticalement, l'extrémité chaude en haut ; de cette façon, le morceau d'argent sulfuré se trouve amené brusquement en contact avec un gaz froid et la paroi froide du tube ; il

reprend rapidement la température du laboratoire sans modifier sensiblement la constitution du mélange gazeux dans lequel il est plongé. En admettant même qu'il se produise une légère réaction, la quantité d'hydrogène sulfuré produit ou décomposé par ce fait ne peut modifier qu'insensiblement la constitution de la masse gazeuse, assez notable d'ailleurs, qui se trouve dans le tube. Avec ce procédé, les expériences ne se trouvent limitées vers 700° que par le ramollissement du verre des tubes.

Influence de l'état physique de l'argent et du sulfure. — Pour une valeur déterminée de la température, la limite de ρ est indépendante de l'état physique de l'argent ou du sulfure d'argent. Nous avons employé successivement l'argent pur battu en lames, l'argent en limaille, le métal très divisé préparé en réduisant le chlorure d'argent en solution dans l'ammoniaque par le zinc pur et l'argent filiforme. Nous nous sommes servi de sulfure d'argent cristallisé, de sulfure précipité, soit après l'avoir simplement séché, soit après l'avoir séché et fondu. Tous ces corps nous ont conduit, pour une même valeur de la température, à une même valeur de ρ. Cette valeur limite est encore la même si, dans les tubes scellés, on introduit initialement de l'hydrogène, de l'argent et du soufre, ce dernier corps en quantité insuffisante pour sulfurer complètement l'argent.

Argent filiforme. — Nous avons pu observer que, dans la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'argent en tube scellé, l'argent mis en liberté ne se présente sous forme de fils que quand la température est inférieure à 580°, par conséquent aux températures pour lesquelles la réduction du sulfure se produit avec une certaine lenteur. Quand l'équilibre s'établit rapidement (températures supérieures à 580°), les morceaux de sulfure d'argent se recouvrent d'une couche presque uniforme d'argent métallique. Les plus beaux échantillons d'argent filiforme sont ceux que l'on obtient à 400° à partir du sulfure d'argent cristallisé.

A 280°, la réduction extrêmement lente du sulfure d'argent est encore accompagnée de la production de fils très fins d'argent. Dans tous les cas, l'argent filiforme cesse de se développer ou ne se développe plus que très lentement dès que l'équilibre est atteint.

Si l'on a la précaution de disposer, en un point du tube, une certaine masse d'un métal qui décompose presque complètement l'hydrogène sulfuré produit en même temps que l'argent, on régénère à chaque instant le gaz hydrogène qui peut réagir sur une nouvelle portion de sulfure d'argent; au bout d'un temps suffisamment long, tout le sulfure d'argent se trouve réduit et le soufre de ce corps a passé sur l'autre métal.

En faisant l'expérience avec du plomb, nous avons pu préparer de magnifiques échantillons d'argent filiformes dans lesquels nous avons pu observer des fils de 5^{cm} à 6^{cm} de longueur. Ces fils prennent naissance en un nombre très limité de points de la surface du sulfure, surtout si celui-ci a été préalablement fondu. En général, une fois la réduction commencée, le nombre des fils n'augmente pas; le sulfure se réduit donc là seulement où le fil a pris naissance; il semble que le métal produit à chaque instant chasse devant lui le fil déjà formé pour l'allonger. Nous avons eu, dans le cours de nos expériences, l'occasion de voir la réduction donner naissance à cinq, trois et même un seul fil d'argent.

Températures inférieures à 280°. — L'étude de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'argent aux températures comprises entre 150° et 280° conduit aux résultats suivants: La proportion d'hydrogène sulfuré commence par décroître d'autant plus rapidement que la masse d'argent est plus considérable, puis elle diminue lentement et la vitesse de la réaction, au bout d'un certain temps, semble indépendante de la masse du métal.

Voici, par exemple, les résultats d'expériences faites à 250° :

Poids d'argent.	Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
g	h	
0,2	350	92,50
»	725	86,21
»	1600	76,23
»	2234	74,01
»	2830	69,39
0,5	257	82,12
»	495	72,23
»	912	67,30
»	1823	62,27
»	2512	59,01
1,0	112	70,85
»	250	58,03
»	550	54,29
»	1110	51,85
»	2247	48,21

Si l'on porte en abscisses les valeurs du temps de chauffe, en ordonnées les valeurs de ρ correspondantes,

Fig. 3.

on obtient pour les trois valeurs de la masse d'argent : $0^{g},2$, $0^{g},5$, 1^{g}, respectivement les trois courbes *abc*, *def*, *ghk* (*fig.* 3), dont les portions *bc*, *ef*, *hk* presque paral-

lèles se rapprochent de l'axe des abscisses à mesure que la masse d'argent augmente. Les portions de courbe *ab*, *de*, *gh* sont d'autant plus inclinées sur l'axe des ρ que la masse d'argent est plus grande.

En partant d'une masse d'argent égale à $0^g,2$, et d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré renfermant 45 pour 100 de ce gaz, au lieu de gaz sulfhydrique pur, nous avons constaté, après 510 heures de chauffe, que la proportion s'était abaissée à 39 pour 100.

Dans les mêmes limites de température (150°-280°), l'action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent est beaucoup trop lente pour pouvoir être étudiée.

A 180° on peut dire que l'argent n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré. Des tubes ont été maintenus pendant 2 mois à cette température; ils contenaient de l'argent pur en lames et des mélanges de composition connue d'hydrogène et d'acide sulfhydrique; les résultats ont été les suivants :

Composition du mélange introduit dans les tubes.	Composition du même mélange après 2 mois à 180°.
$\rho = 70,11$	$\rho = 70,85$
62,38	62,58
46,51	46,51
21,00	21,17

La proportion d'hydrogène sulfuré peut être, d'après cela, considérée comme n'ayant pas varié.

L'expérience suivante montre nettement que le sulfure d'argent n'est pas attaqué par l'hydrogène à 180° : Ayant introduit dans un tube scellé, en même temps que de l'hydrogène, un morceau de sulfure d'argent et un morceau de cuivre bien poli, nous avons maintenu le système à 180° pendant 1 mois. Nous avons pu constater qu'au bout de ce temps la surface du cuivre n'était aucunement ternie. S'il y avait eu réduction, même très faible, du sulfure, l'hydrogène sulfuré produit aurait donné, avec le

cuivre, du sulfure noir qui aurait changé notablement l'aspect de ce métal.

Influence de la pression. — Nous n'avons pu opérer que sous des pressions réduites et nous avons constaté que la pression du gaz hydrogène ou de l'acide sulfhydrique n'exerce aucune action sur la valeur limite de ρ; cette limite est obtenue en un temps d'autant plus long que la pression est plus faible.

En résumé, on voit que ρ ne dépend que de la température

$$\rho = F(T).$$

La courbe représentée par cette équation se compose de trois parties (*fig.* 1) :

1° Une portion MN qui peut être confondue pratiquement avec la parallèle à l'axe des températures et qui correspond à une décomposition nulle de l'hydrogène sulfuré par l'argent;

2° L'axe DAB dont une partie AB est droite et légèrement inclinée sur l'axe OT ;

3° Une branche NPC, que nous n'avons pu déterminer à cause de la lenteur des réactions aux températures correspondantes. Cette branche se raccorde d'une part avec la droite MN, d'autre part avec l'arc DAB.

La courbe entière a la forme générale de celles auxquelles donnent lieu les études des réactions qui se produisent avec dégagement de chaleur.

Pratiquement, il n'existe pas de points de la courbe à gauche de l'ordonnée NR. Tous les points situés dans la région qui est à gauche de NR représentent des états d'équilibre.

Séléniure d'argent.

L'argent détruit très facilement l'hydrogène sélénié : au bout d'un certain temps, avec un excès d'argent, la décomposition peut être considérée comme totale.

Nous avons cherché si, aux températures élevées, il pouvait y avoir attaque du séléniure par l'hydrogène.

A 540°, après 192 heures, nous n'avons pas pu constater la présence de gaz sélénhydrique dans le tube qui contenait $0^{g},5$ de séléniure d'argent et 8^{cm^3} d'hydrogène.

A 620°, au bout de 7 heures, nous avons obtenu, avec un tube constitué de la même façon, $\rho = 1,04$; au bout de 48 heures, $\rho = 1,01$.

D'après cela, la courbe $\rho = f(T)$ se détache de l'axe des températures entre 540° et 600°; elle doit s'élever lentement suivant *wu* comme l'indique la figure 1.

Cette conséquence est d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre, si l'on admet la réaction suivante :

$$Ag^2Se(\text{solide}) + H^2(\text{gaz}) = H^2Se(\text{gaz}) + Ag^2(\text{solide}),$$

qui, vers 15°, se produit avec une notable absorption de chaleur, est encore endothermique aux températures de nos expériences.

Sulfure de mercure.

Le sulfure de mercure cristallisé, bien débarrassé du soufre libre qu'il peut renfermer, est attaqué par l'hydrogène à une température relativement basse; la réaction commence à se produire d'une manière sensible à partir de 280°; à cette température, elle est extrêmement lente : dans un tube scellé contenant initialement de l'hydrogène pur et du sulfure de mercure cristallisé, nous avons obtenu, au bout de 45 jours de chauffe à 280°, 17 pour 100 d'hydrogène sulfuré. Nous ne pouvons pas affirmer que cette proportion n'aurait pas crû avec le temps si nous avions continué l'expérience.

Aux températures supérieures à 280°, l'expérience montre que la proportion d'hydrogène sulfuré, après avoir crû régulièrement avec le temps, demeure ensuite invariable; elle atteint donc une limite.

Cette limite, qui est due à la réaction inverse de l'hydrogène sulfuré sur le mercure, n'est pas la même quand le sulfure est accompagné d'un excès de mercure liquide ou quand il est introduit seul dans le tube scellé. Deux cas sont donc à distinguer :

1° *Le sulfure de mercure est accompagné d'un excès de métal.* — A 360° nous avons obtenu les nombres suivants :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
5 heures.	10,69
24 »	26,61
48 »	50,12
74 »	73,51
94 »	78,78
144 »	79,30
342 »	78,11
480 »	78,50

On voit, par l'examen de ces nombres, que la quantité d'hydrogène sulfuré formé tend vers une limite représentée par une valeur de ρ voisine de 78,67.

Cette limite est due à ce que l'hydrogène sulfuré et le mercure réagissent l'un sur l'autre, comme il est facile de le prouver expérimentalement. On introduit pour cela, dans des tubes scellés, du mercure pur, du sulfure de mercure et du gaz hydrogène sulfuré; on maintient le système à 360° pendant un temps suffisamment long et l'on constate que la proportion d'acide sulfhydrique dans le mélange gazeux tend vers la même limite que dans les expériences précédentes. Voici quelques résultats qui sont d'accord avec cette conséquence :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
6 heures.	91,39
15 »	79,92
192 »	79,29
215 »	78,91

Il faut remarquer que la limite de ρ ne dépend *ni*

de la masse du sulfure, ni de celle du mercure, pourvu qu'à la température de l'expérience ces deux corps ne soient pas totalement réduits en vapeur.

La pression du gaz introduit dans les tubes n'a pas non plus d'influence, comme il est facile de s'en rendre compte par les résultats suivants :

Pression de l'H à 15°.	Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
mm 759	144 heures.	78,45
761	144 »	78,10
384	144 »	78,60
390	210 »	78,90
195	215 »	79,15
189	224 »	78,72

ρ est donc parfaitement déterminé quand la température est connue.

A 440° on obtient, pour limite de ρ, un nombre supérieur à celui qui caractérise l'état d'équilibre du même système porté à 360°. On a en effet trouvé :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
2 heures.	44,48
14 »	85,25
24 »	85,18
43 »	85,41
144 »	85,20

La valeur limite de ρ est, d'après ces nombres, voisine de 85,26.

Il y a lieu de faire les mêmes remarques que précédemment à propos de l'influence de la pression et des masses de mercure et de sulfure :

A 540°, l'équilibre est atteint très rapidement; les nombres obtenus sont donnés dans le Tableau suivant :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
10 minutes.	17,98
20 »	31,80
40 »	68,57
3 heures.	92,02
5 »	91,97
6 »	92,25

La limite est ici caractérisée par une valeur de ρ sensiblement égale à 92,10.

Quand la température dépasse 540°, ρ ne croît plus que très faiblement; du moins les nombres que l'on obtient sont voisins de $\rho = 92$; ainsi, au bout de 4 heures de chauffe, on a obtenu :

à 585°	$\rho = 92,13$
à 590°	$\rho = 92,00$
à 610°	$\rho = 92,81$

Il est probable que la méthode du refroidissement brusque ne donne plus exactement, dans ces conditions, la composition du système gazeux à la température de l'expérience.

Si l'on construit une courbe donnant les valeurs de ρ en fonction de la température, on a l'arc ABC dont la partie AB est presque droite.

La proportion de gaz sulfhydrique dans le mélange croît avec la température; cette conséquence est d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre, si, aux températures de nos expériences, la réaction

$$\text{HgS(solide)} + \text{H}^2\text{(gaz)} = \text{H}^2\text{S(gaz)} + \text{Hg(liquide)}$$

est endothermique comme elle l'est à 15°.

2° *Le sulfure de mercure n'est pas accompagné d'un excès de mercure.* — Quand on se contente de faire agir l'hydrogène sur le sulfure de mercure sans ajouter du mercure, deux cas peuvent se présenter : ou bien la tension de la vapeur du mercure mis en liberté dans la réduction peut devenir égale à la tension maxima de ce liquide à la température de l'expérience, ou bien elle demeure inférieure à cette pression.

Dans la première hypothèse, du mercure liquide apparaît dans le tube et l'on se retrouve dans le cas précédemment étudié.

Dans le second cas, le mercure existe à l'état de vapeur non saturante; on ne doit donc pas obtenir la même

valeur limite pour ρ ; c'est ce que l'expérience vérifie. L'expérience montre en effet que, pour une même valeur de la température, la limite de ρ est supérieure à celle que l'on obtient en opérant en présence de mercure en excès, la pression du gaz étant supposée la même au début. Il résulte, en outre, de l'étude expérimentale, que la proportion d'hydrogène sulfuré est, pour une même température, d'autant plus grande que la pression totale du mélange gazeux est plus faible.

A 360°, nous avons obtenu les nombres inscrits dans les Tableaux suivants :

a. La pression du gaz hydrogène est voisine de 760^{mm} à 0°.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
144 heures.	759	78,95
107 »	768	78,27
212 »	757	78,32

b. La pression du gaz est voisine de 380^{mm}.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
157 heures.	387	78,75
225 »	390	78,11
212 »	389	78,63

c. La pression du gaz est voisine de 190^{mm}.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
215 heures.	195	79,10
224 »	189	78,73
251 »	187	79,34

Ces nombres font voir que ρ varie très peu avec la pression : il n'y a que quand celle-ci est très faible que ρ change pour croître un peu.

Remarque. — Il est facile de montrer que, pour des pressions du gaz hydrogène introduit dans les tubes supé-

rieures à une certaine valeur, on doit retrouver, à la température de l'expérience, un système qui renferme du mercure liquide en excès. En effet, d'après l'équation de la réaction

$$HgS + H^2 = H^2S + Hg,$$

la tension de la vapeur de mercure est égale, à chaque instant, à celle du gaz sulfhydrique produit, puisque les deux corps se forment simultanément et en proportions équivalentes; que du reste H^2S représente le poids de 2 volumes et Hg aussi.

Cette tension de vapeur a donc pour valeur, en général, à la température t,

$$H \frac{\rho}{100}(1 + \alpha t) = F,$$

α étant le coefficient de dilatation des gaz sous volume constant, c'est-à-dire un nombre voisin de 0,00367, H la pression à 0° de l'hydrogène enfermé dans le tube.

D'après l'expérience, à 360°, ρ ne peut être qu'égal ou supérieur à 78,67; pour que le mercure mis en liberté ait exactement pour tension F, il faut que H soit donné par

$$H = \frac{F}{0,7867(1 + \alpha t)}.$$

Comme, à 360°, F a une valeur voisine de 760^{mm}, on tire de là

$$H = 416^{mm}.$$

Pour toutes les valeurs de la pression supérieures à 416^{mm}, le système en équilibre aura la même composition centésimale que celui qu'on obtiendrait avec un tube contenant initialement du mercure en excès. Avec des pressions inférieures à 416^{mm}, la valeur limite de ρ doit être supérieure à celle qui serait donnée par un système renfermant du mercure en même temps que le sulfure.

Cette conséquence, comme il résulte de l'examen des nombres cités plus haut, semble d'accord avec les *résul-*

tats des expériences faites sous une pression voisine de 190mm.

Je vais indiquer maintenant les résultats des expériences pour la température de 440°.

a. La pression du gaz est voisine de 760mm.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
2 heures.	752	44,58
5 »	761	81,94
10 »	767	86,56
14 »	763	90,27
24 »	757	91,02
45 »	763	90,63
112 »	758	90,72

L'équilibre, qui s'établit en somme au bout de 14 heures de chauffe, est caractérisé par une valeur de ρ peu différente de 90,65.

b. La pression du gaz est voisine de 380mm.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
2 heures.	375	68,36
8 »	382	94,06
12 »	387	94,51
18 »	377	94,23
48 »	384	94,36

La limite du rapport ρ est ici voisine de 94,36.

c. La pression est voisine de 190mm.

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
24 heures.	193	96,12
162 »	187	96,81
45 »	195	96,75
210 »	185	97,01

On a ici une proportion de gaz sulfhydrique caractérisée par $\rho = 96,67$.

Remarque. — Les valeurs de ρ sont obtenues avec une approximation d'autant plus faible que la pression est elle-même plus faible ; le volume des tubes est, en effet, toujours à peu près le même et l'on a à analyser des mélanges gazeux dont le volume est d'autant plus petit que la pression est moindre.

On ne peut pas opérer sous des pressions inférieures à 190^{mm}; le volume gazeux à analyser serait alors trop faible (inférieur à 2^{cm^3}) pour que l'on puisse en déterminer la composition avec suffisamment d'exactitude.

Aux températures supérieures à 440°, on arrive à des résultats analogues en ce qui concerne l'influence de la pression, c'est-à-dire que la valeur limite de ρ augmente encore nettement quand la pression du mélange gazeux diminue.

A 540°, nous avons trouvé, pour une pression à peu près égale à 760^{mm},

Temps de chauffe.	Pression.	Valeur de ρ.
	mm	
30 minutes.	761	97,19
14 heures.	756	97,84
72 »	763	97,00

La limite de ρ est peu différente de 97,34.

Pour des pressions inférieures à 760^{mm}, les valeurs de ρ sont supérieures au nombre précédent; elles ne peuvent plus être mesurées avec grande exactitude, étant donné que l'on doit effectuer l'analyse d'un volume très faible de gaz et que ce gaz ne renferme que quelques dixièmes de centimètre cube d'hydrogène libre.

Enfin, aux températures qui dépassent 540°, ρ conserve une valeur qui diffère peu de 97,5.

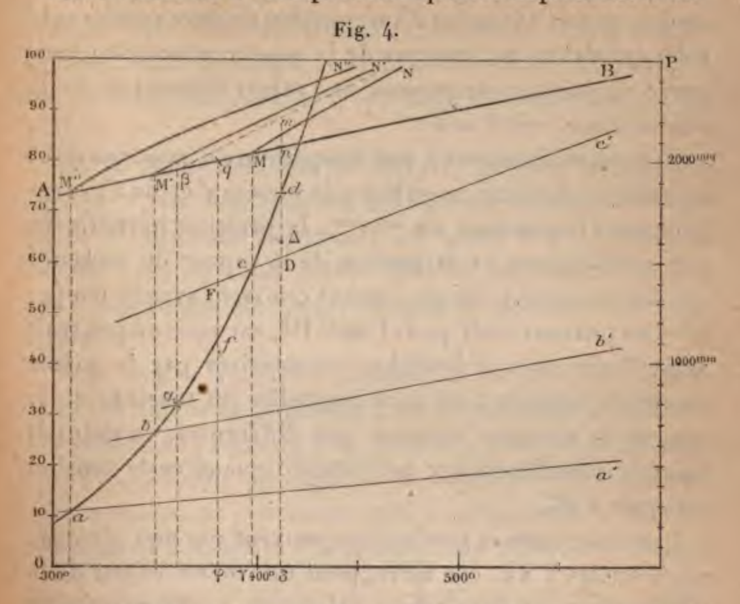
En somme, on voit que, dans le cas où l'on n'introduit dans les tubes scellés que du sulfure de mercure et de l'hydrogène, la composition limite du mélange gazeux dépend de la température et de la pression qu'il exerce sur les parois du tube. Elle cesse de dépendre de la pression quand celle-ci est supérieure à une certaine valeur qui est elle-même fonction de la température.

Si, pour chaque valeur de la pression, on trace une courbe obtenue en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs correspondantes de ρ, on a des arcs MN, M'N', ... (*fig.* 4) qui s'éloignent d'autant plus de AB que la pression est plus faible et qui

se raccordent avec AB en des points d'autant plus rapprochés de A que la pression est aussi plus faible.

Les valeurs de la température qui correspondent à ces

Fig. 4.



points de raccordement peuvent être déterminées de la manière suivante : on construit d'une part la courbe qui donne les tensions de la vapeur saturante du mercure en fonction de la température; on a ainsi l'arc *abc*; d'autre part, on trace les courbes qui, pour chaque valeur de la pression, donnent les pressions partielles de l'hydrogène sulfuré dans les systèmes en équilibre renfermant du mercure liquide; ces courbes se construisent facilement quand l'une d'elles est tracée. Il suffit, en effet, si l'on a la courbe correspondante à une valeur H de la pression initiale, de réduire toutes les ordonnées dans le rapport $\frac{m}{n}$ si l'on veut la courbe correspondante à la pression $H \times \frac{m}{n}$.

Les expériences faites sous la pression initiale de 760mm

permettent de construire la courbe cc'; à 380^{mm} on a l'arc bb'; enfin, à 190^{mm}, la courbe aa'.

Considérons l'une de ces courbes, par exemple la première, et soit c le point d'intersection de cette courbe avec celle qui donne les tensions de la vapeur saturée du mercure; au point c correspond une valeur déterminée de la température, soit $\theta = o\gamma$.

Si nous maintenons à une température θ' supérieure à θ un tube renfermant du sulfure de mercure et de l'hydrogène sous la pression de 760^{mm}, la pression partielle du gaz sulfhydrique et la tension de la vapeur de mercure qui lui est égale à chaque instant croissent avec le temps; elles ne peuvent avoir pour limite $D\delta$, car alors on pourrait avoir deux états d'équilibre caractérisés par la même valeur du rapport ρ et dans lesquelles les tensions de la vapeur de mercure seraient très différentes, le point D caractérisant l'équilibre qui s'établit quand cette tension est égale à $d\delta$.

Les deux mêmes tensions ne peuvent pas non plus devenir égales à $d\delta$, car alors, pour une même valeur de la température, on aurait deux valeurs de ρ différentes dans le système : mercure, sulfure de mercure, hydrogène, gaz sulfhydrique. Elles doivent donc prendre une valeur $\Delta\delta$ intermédiaire et correspondant à une plus forte proportion de gaz sulfhydrique que celle représentée par $D\delta$. Le nombre ρ donne alors le point m de la courbe MN situé au-dessus de n de AB.

Si, partant du même système que tout à l'heure, nous le maintenons à une température θ'' inférieure à θ, les pressions égales du gaz sulfhydrique formé et de la vapeur du mercure mis en liberté croissent avec le temps jusqu'à ce qu'elles aient atteint la valeur $f\varphi$; à ce moment, la vapeur du mercure devenant saturante, sa tension ne peut plus croître, du mercure se dépose pendant que la proportion d'hydrogène sulfuré continue à augmenter; on se retrouve dans le cas où l'on opérait avec un excès de mercure

et l'équilibre est figuré par q sur l'arc AB. Le point M situé sur l'ordonnée du point c sépare donc d'une part les équilibres représentés par des points m en dehors de AB; d'autre part, les équilibres figurés par la même courbe que celle que l'on obtient en étudiant la réduction du sulfure en présence de mercure; il est donc l'intersection de AB et mN.

De la même manière, on verrait que, pour la pression de 380mm, les deux courbes considérées se coupent en un point M′ situé sur l'ordonnée du point b d'intersection de abc avec bb'. Les points MM′M″ sont donc d'autant plus rapprochés du point A que la pression est plus faible.

Pour une température donnée, il est facile de déterminer la valeur de la pression au-dessus de laquelle l'établissement de l'équilibre donnera lieu à un dépôt de mercure, au-dessous de laquelle ce dépôt n'aura pas lieu; cette pression est justement égale à la valeur de la tension de vapeur du mercure à la température considérée divisée par le binome de dilatation $(1+\alpha t)$ et par $\frac{\rho}{100}$, ρ étant calculé d'après la courbe AB.

Étude théorique. — Les nombres trouvés précédemment permettent de soumettre au contrôle de l'expérience une relation établie par la Thermodynamique.

Considérons, en général, un système dans lequel des corps gazeux de poids moléculaires respectivement égaux à A_1, A_2, A_3, ... et des corps solides ou liquides a_1, a_2, ... peuvent, en réagissant les uns sur les autres, donner naissance à d'autres corps, les uns gazeux : A'_1, A'_2, A'_3, ..., les autres solides ou liquides a'_1, a'_2, a'_3, ...

Désignons par N_1, N_2, ..., n_1, n_2, ..., N'_1, N'_2, ..., n'_1, n'_2, ..., les nombres de molécules réagissantes, de telle sorte que la réaction puisse s'écrire

$$N_1 A_1 + N_2 A_2 \ldots + n_1 a_1 + n_2 a_2 \ldots$$
$$= N'_1 A'_1 + N'_2 A'_2 \ldots + n'_1 a'_1 + n'_2 a'_2 + \ldots.$$

Si, à une température déterminée, un semblable système est en équilibre chimique et si, dans cet état, p_1, p_2, ..., p'_1, p'_2, ... sont les pressions partielles des corps gazeux dans le mélange, la Thermodynamique établit que l'on a entre ces pressions les relations

$$(2) \qquad \log \frac{p_1^{U_1} p_2^{U_2} \cdots}{p_1'^{U'_1} p_2'^{U'_2} \cdots} = F(T).$$

Dans cette relation, U_1, U_2, ..., U'_1, U'_2, ... sont respectivement égaux à N_1V, N_2V, ..., N'_1V, ..., V étant le volume occupé par les molécules des corps simples ou composés, ces corps étant considérés à l'état gazeux dans les mêmes conditions de température et de pression; le symbole log signifie logarithme népérien.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de mercure conduit à un système en équilibre renfermant quatre gaz ou vapeurs : l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, la vapeur de mercure, la vapeur de sulfure. Si l'on remarque que la molécule d'hydrogène réagit sur une molécule de sulfure pour donner une molécule de mercure et une d'hydrogène sulfuré, on voit que l'on a

$$U_1 = U_2 = U'_1 = U'_2.$$

Donc, on peut écrire

$$U \log \frac{p_1 p_2}{p'_1 p'_2} = F(T),$$

ou encore, si aucune des pressions n'est nulle,

$$(3) \qquad \frac{p_1 p_2}{p'_1 p'_2} = \varphi(T).$$

Dans l'action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure seul, la pression p_1 de ce corps est égale à la tension de sa vapeur saturante, c'est-à-dire que l'on a

$$p_1 = \psi(T).$$

De plus, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, on a à chaque instant

$$p'_1 = p'_2;$$

par suite, la relation (3) peut s'écrire

$$(4) \qquad \frac{p_2}{p_1'^2} = \Phi(T).$$

La discussion mathématique de cette formule montre que la proportion de gaz hydrogène sulfuré dans le mélange croît quand la pression totale diminue; la pression partielle de ce gaz et la pression totale π doivent, en outre, vérifier les égalités suivantes qui se déduisent de la relation (4) en posant

$$\pi = p_2 + p_1';$$

ces relations sont

$$(5) \qquad \frac{p_2}{(\pi - p_2)^2} = \frac{p_2'}{(\pi' - p_2')^2} = \ldots = \Phi(T)$$

Nous allons rappeler dans le Tableau ci-dessous les valeurs de ρ_1 correspondantes à certaines valeurs de la pression; nous mettrons en regard celles que les relations (5) permettent de calculer :

Pression du gaz.	ρ_1 observé.	ρ_1 calculé.
758 mm	90,65	90,65
386	94,36	94,73
187	96,67	96,84

Les nombres calculés sont toujours un peu supérieurs à ceux que donne l'expérience; malgré cela, la concordance est assez satisfaisante et digne de remarque.

Si, en même temps que le sulfure, le système renferme du mercure en excès, p_2' devient égal à F, tension de vapeur saturée du mercure; la relation (3) s'écrit alors, en mettant de grandes lettres pour bien distinguer ce cas du précédent,

$$(6) \qquad \frac{P_2}{P_1'} = \chi(T);$$

on a, par suite,

$$\rho_2 = \frac{100\,P_1'}{P_2 + P_1'} = \frac{100}{1 + \chi(T)}.$$

ρ_2'' ne dépend donc que de la température et l'expérience montre, en effet, que, quelle que soit la pression, on a,

à 440°, comme nous l'avons vu, $\rho_2 = 85,26$; à 360°, $\rho_2 = 78,67$, etc.

Dans ce cas particulier, l'équation (4) s'écrit

$$(7) \qquad \frac{P_2}{P'_1 F} = \Phi(T).$$

De la comparaison de (4) et (7), on tire

$$\frac{P_2}{P'_1 F} = \frac{p_2}{p'^2_1}.$$

F est donné par les Tables des tensions de vapeur; il est égal à 2934^{mm} à 440°; $\frac{p_2}{p'^2_1}$ peut se calculer au moyen des nombres obtenus dans l'étude précédente; on trouve alors

$$\rho_2 = 100 \frac{P'_1}{P_2 + P'_1} = 85,61,$$

nombre voisin de celui que donne l'expérience.

A 540°, on a directement par l'expérience, lorsque la pression du gaz hydrogène est voisine de 760^{mm},

$$\rho_1 = 97,34;$$

un calcul analogue au précédent donne

$$\rho_1 = 98,30,$$

nombre un peu supérieur.

La vérification n'est plus aussi nette à 360°; les nombres que donne le calcul sont notablement supérieurs à ceux que l'on trouve directement par l'expérience.

Nous avons complété l'étude de la réduction du sulfure de mercure par l'hydrogène en examinant l'action qu'exerce l'hydrogène sulfuré pur sur le mercure.

Action de l'hydrogène sulfuré pur sur le mercure. — Quand on fait agir l'hydrogène sulfuré sur le mercure en excès, on a, dans la relation (3),

$$p_1 = p_2 = \varpi_2,$$
$$p'_2 = F;$$

cette relation (3) s'écrit alors

$$(8) \qquad \frac{\varpi_2^2}{\varpi_1' F} = \varphi(T).$$

ϖ_2 ne peut être égal à la tension de la vapeur saturante du sulfure de mercure, sans quoi l'on retrouverait les résultats de la première étude que nous avons faite (action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure en présence d'un excès de métal); on ne trouve rien de semblable. On a donc nécessairement

$$\varpi_2 < f,$$

d'où

$$\frac{\varpi_2'}{\varpi_2 + \varpi_1'} < \frac{P_1'}{P_2 + P_1'},$$

$$\rho_3 < \rho_2.$$

A 440°, nous avons trouvé pour ρ_2, quelle que soit la pression, un nombre voisin de 85,26; l'étude de l'action du gaz sulfhydrique sur le mercure a conduit aux résultats suivants, obtenus avec des tubes où le gaz introduit avait une pression voisine de 760^mm :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ_3.
2 heures.	95,00
15 »	80,80
24 »	81,86
72 »	78,14
96 »	81,39
112 »	79,10
112 »	81,05

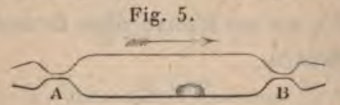
En moyenne, ρ_3 prend la valeur 80,46.

En réalité, ρ_3 reste compris entre 78 et 82; il est donc, conformément à la théorie, inférieur au nombre ρ_2 obtenu à la même température.

Remarque. — On observe, dans le Tableau qui précède, des différences assez notables, tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé, dans les valeurs trouvées pour ρ_3; cela tient très probablement à ce qu'il est très difficile de fermer un tube à la lampe sans décomposer un peu du gaz sulfhydrique qu'il renferme; le soufre mis en

liberté se dépose en partie sur les parois froides du tube; une autre partie s'unit au mercure; rien ne prouve que la quantité d'hydrogène équivalente mise en liberté dans cette dissociation ne quitte pas partiellement le tube pendant la durée de la fermeture de celui-ci. Il est probable qu'une partie de l'hydrogène mis en liberté quand on scelle le tube en β (*fig.* 5) s'échappe par A, d'autant plus

Fig. 5.



que le gaz se dilate un peu sous l'action de la chaleur. Quand on ferme ensuite en A, l'hydrogène produit part plus facilement à gauche qu'à droite, par suite de la dilatation, de sorte que, finalement, on a dans le tube un excès variable de soufre.

A 540°, nous avons trouvé pour ρ_2 un nombre voisin de 92,10; par l'étude de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le mercure, nous avons trouvé, pour une pression voisine de 760^{mm} :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
10 minutes.	88,48
15 »	84,65
25 »	83,51
12 heures.	85,12

on a encore ici très nettement $\rho_3 < \rho_2$.

Pour différentes valeurs $\pi, \pi', \ldots$ de la pression, on doit avoir, à une température déterminée T, les relations suivantes, qui se déduisent facilement de l'équation (8),

$$(9) \qquad \frac{\varpi_2^2}{\pi - \varpi_2} = \frac{\varpi_2'^2}{\pi' - \varpi_2'} = \ldots = \beta(T).$$

L'expérience, pour la raison indiquée précédemment, ne vérifie pas très exactement ces relations.

Séléniure de mercure.

Le séléniure de mercure cristallisé est attaqué par l'hydrogène aux températures supérieures à 400°; il se forme

de l'hydrogène sélénié, en même temps que du mercure est mis en liberté.

A 440°, au bout de quelques jours de chauffe, on constate que le gaz contenu dans les tubes préparés comme pour l'étude de la réduction du sulfure, sent parfaitement l'hydrogène sélénié; mais la masse gazeuse absorbée par la potasse est trop faible pour pouvoir être mesurée avec exactitude. Nos expériences permettent cependant d'affirmer que la proportion d'hydrogène sélénié dans le mélange ne dépasse pas 0,6 pour 100, quel que soit le temps de chauffe.

La réaction est donc limitée; cette limite est due à la réaction inverse de l'acide sélénhydrique sur le mercure en vapeur.

Il suffit, pour le montrer, de maintenir pendant quelques minutes à 540° environ un tube scellé contenant du séléniure de mercure et de l'hydrogène sous une pression voisine de 760^{mm}. Dans le système, quand l'équilibre est établi, on a, comme nous le verrons plus loin, environ 15 pour 100 d'hydrogène sélénié; au bout de 2 jours de chauffe à 440°, la proportion de gaz absorbable par la potasse se trouve réduite à 0,52 pour 100.

La proportion limite de gaz sélénhydrique, pour une même valeur de la pression du gaz hydrogène, croît avec la température.

Ainsi, à 540°, nous avons obtenu pour valeurs du rapport ρ les nombres indiqués dans le Tableau suivant :

Pression du gaz.	Valeur de ρ.
758^{mm}	15,02
755	14,91
761	14,95
757	15,23

La moyenne est 15,03. A cette température, l'équilibre est atteint en 10 minutes. Si l'on chauffe pendant des

temps de plus en plus longs, on constate que la valeur du rapport ρ demeure sensiblement constante : elle diminue même un peu; j'attribue cette légère diminution à une attaque légère du verre par l'hydrogène sélénié à ces températures élevées.

Voici les résultats qui montrent quelle est l'influence du temps de chauffe :

Temps de chauffe.	Pression du gaz.	Valeur de ρ.
10 minutes.	758^{mm}	15,02
20 »	759	15,10
40 »	761	14,85
24 heures.	755	14,01
48 »	762	14,00

Les résultats relatifs aux températures 440° et 540° montrent bien que, en partant d'un même système initial, la masse d'hydrogène sélénié produit sous l'action de la chaleur croît avec la température.

Ce résultat est complètement d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température, si l'on admet que la réaction

$$\mathrm{Hg\,Se\,(cristallisé)} + \mathrm{H^2\,(gaz)} = \mathrm{H^2Se\,(gaz)} + \mathrm{Hg\,(vapeur)}$$

qui, à 15°, est accompagnée d'une absorption de chaleur, est encore endothermique aux températures de nos expériences.

La courbe qui donne ρ en fonction de T se détache de l'axe des abscisses un peu avant 440°; elle s'élève lentement au-dessus de OT quand la température croît. L'arc $\alpha\beta$ représente la courbe en question.

Pour une même valeur de la température, la proportion limite d'hydrogène sélénié augmente quand la pression initiale du gaz hydrogène diminue.

Voici, par exemple, les valeurs du rapport ρ pour des pressions initiales voisines de 380^{mm} et 190^{mm}, la tempé-

rature étant encore égale à 540° environ :

Pression de l'hydrogène.	Valeur de ρ.
mm	
390	19,83
382	19,75
387	19,21
383	19,60
195	27,00
197	27,23
189	27,85
200	27,11

Ces nombres montrent la grande influence qu'exerce la pression du mélange gazeux sur la limite de la réaction. Ils permettent de soumettre au contrôle de l'expérience la relation (3) établie par la Thermodynamique.

En désignant par π la pression du gaz introduit dans les tubes à la température de 0°, par p la pression de l'hydrogène sélénié dans le mélange, on peut écrire, en faisant le même raisonnement que dans le cas du sulfure de mercure, la relation

$$\frac{P-p}{p^2} = \psi(T)$$

qui se déduit de (3).

Pour d'autres valeurs P′, P″, ... de P, on a encore

$$\frac{P-p}{p^2} = \frac{P'-p'}{p'^2} = \frac{P''-p''}{p''^2} = \ldots = \psi(T). \tag{10}$$

Supposons que $P = 760^{mm}$, $P' = 380^{mm}$, $P'' = 190^{mm}$. les valeurs de ρ indiquées plus haut permettent de calculer p, p', p'' et l'on trouve pour valeur de $\psi(T)$ les nombres suivants :

$P = 760^{mm}$ .... $\psi(T) = 0,0182$
$P' = 380^{mm}$ .... $\psi(T) = 0,0179$
$P'' = 190^{mm}$ .... $\psi(T) = 0,0185$

Ces nombres diffèrent assez peu les uns des autres pour que l'on puisse considérer la relation (10) comme vérifiée d'une manière satisfaisante par l'expérience.

Si, en même temps que le séléniure de mercure, on introduit du mercure dans les tubes scellés, on a, entre

les pressions p et p' de l'hydrogène et de l'acide sélénhydrique, la relation

$$\frac{p}{p'} = \alpha(T).$$

La composition limite du mélange gazeux ne doit plus, d'après cela, dépendre de la pression initiale de l'hydrogène; elle ne doit dépendre que de la température. L'expérience vérifie jusqu'à une certaine limite cette conclusion théorique. On trouve, en prenant comme pressions initiales de l'hydrogène 760^{mm}, 380^{mm}, 190^{mm}, que ρ oscille entre 0,4 et 0,5.

On peut, connaissant la valeur de ρ pour une pression donnée dans un système qui ne contient initialement que du séléniure de mercure, calculer la valeur de ce même rapport pour un système qui renferme du mercure en excès.

Le calcul est absolument analogue à celui que nous avons indiqué plus haut pour le sulfure de mercure.

On trouve $\rho = 0,52$, nombre absolument du même ordre de grandeur que celui auquel on arrive directement par l'expérience.

Quant à l'hydrogène sélénié, il est presque complètement décomposé par le mercure aux températures de nos expériences; on ne perçoit même plus l'odeur de ce gaz dans le mélange refroidi.

En résumé, le sulfure et le séléniure de mercure se comportent d'une manière analogue; l'étude de l'action de l'hydrogène sur ces corps conduit à la considération de systèmes absolument comparables. Quand cette action s'exerce en présence de mercure en excès, la constitution du mélange gazeux ne dépend que de la température. Pour une même valeur de celle-ci, la proportion d'hydrogène sulfuré formé est très forte, la proportion de gaz sélénhydrique est à peine appréciable. Dans les deux cas, la relation

$$\rho = F(T)$$

donne pour ρ des nombres qui croissent avec T.

Si l'on opère en l'absence de mercure, ρ dépend, en outre, de la pression du gaz hydrogène introduit et est d'autant plus grand que la pression est plus faible.

Ces conclusions sont en parfait accord avec les lois du déplacement de l'équilibre et les lois de la Thermodynamique.

Les nombres trouvés dans les deux études permettent de faire des vérifications quantitatives importantes de ces lois déduites de la théorie.

Sulfures d'arsenic.

En chauffant l'arsenic et le soufre dans un gaz inerte ou dans le vide, on peut former trois sulfures parfaitement déterminés : le sulfure As^2S^2, encore appelé *réalgar*, est cristallisé en prismes clinorhombiques rouge orangé; le sulfure As^2S^3, ou orpiment, qui se présente en cristaux orthorhombiques jaune clair et qu'on peut encore obtenir pur par l'action du gaz hydrogène sulfuré sur une solution d'anhydride arsénieux; enfin le pentasulfure As^2S^5.

Pour préparer le réalgar, nous avons fondu du soufre chimiquement pur avec de l'arsenic également pur en prenant 75 parties d'arsenic et 32,06 parties de soufre en opérant dans un tube scellé et rempli d'azote; nous avons obtenu une très belle substance cristallisée rouge orangé. Le sulfure As^2S^3 a été obtenu par un procédé analogue et aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux. Quant à l'arsenic, on arrive à l'obtenir très pur et magnifiquement cristallisé par une série de sublimations à une température aussi basse que possible, le corps étant chaque fois mélangé à un peu de charbon pur.

Chauffés dans une atmosphère d'hydrogène, ces deux sulfures donnent lieu à des réactions limitées par la réaction inverse.

Nous allons examiner dans ce qui va suivre les résultats de l'étude de l'action de l'hydrogène sur les corps précédents ; nous indiquerons comment varient ces résultats quand ces corps sont accompagnés de masses variables d'arsenic et nous examinerons enfin l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic.

A. *Action de l'hydrogène sur le réalgar. — Les deux corps à la température de* 610° *donnent lieu à une réaction limitée;* les nombres suivants, obtenus en partant de 0g,5 d'arsenic et d'hydrogène pur sous la pression de 760mm environ à 0°, montrent bien l'existence de cette limite. Les tubes avec lesquels ont été faites les expériences avaient une capacité voisine de 8cm³.

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
5 minutes.	90,00
10 »	92,95
20 »	93,14
60 »	93,06
120 »	93,02

La limite est caractérisée par le nombre ρ voisin de 93,07.

Toutes choses égales, la limite du rapport ρ *augmente avec la masse de sulfure tant que celle-ci n'a pas atteint une certaine valeur, valeur qui dépend elle-même du volume du tube.*

Nous donnons dans le Tableau suivant les valeurs du rapport ρ obtenues avec des tubes de 8cm³ environ, le gaz hydrogène ayant été introduit dans ces tubes à la pression de 760mm. En regard des valeurs de ρ et des masses de sulfure correspondantes, nous avons placé les valeurs d'un autre rapport R qui permet de se faire une idée de la composition du mélange liquide en présence de l'hydrogène et du gaz sulfhydrique; ce rapport R est celui de la masse de sulfure d'arsenic As^2S^2 contenu dans le système à la température de l'expérience à la somme des masses de

sulfure et d'arsenic :

Poids de As^2S^3.	Valeur de R (au centième).	Valeur de ρ.
0,025	»	64,59
0,05	46,34	79,87
0,10	73,33	86,30
0,15	82,01	89,18
0,20	87,36	91,50
0,40	93,83	93,12
0,60	95,92	93,09
0,80	96,95	93,11
1,50	98,39	93,13

Si l'on construit une courbe en portant en abscisses les valeurs du rapport R, en ordonnées les valeurs correspondantes de ρ, on a l'arc PQR. Cette courbe montre que ρ croît très régulièrement avec R tant que ce rapport demeure inférieur à 93 environ; pour les valeurs de R supérieures à cette limite, ρ demeure sensiblement constant.

Pour une même valeur de la masse de sulfure, la limite ρ varie avec le volume du tube. Nous avons trouvé, en faisant varier la capacité des tubes, les nombres suivants avec une masse de sulfure égale à $0^g,12$:

Volume.	Valeur de R.	Valeur de ρ.
cm^3		
7,85	78,72	87,59
6,075	82,85	89,71
4,55	94,12	91,75

Il est facile de voir que la limite ρ doit dépendre du volume du système.

Si l'on supposait ρ indépendant du volume, il en résulterait que la masse d'arsenic libéré dans la réduction aurait une valeur d'autant plus faible que le volume serait lui-même plus petit; le poids de sulfure non attaqué serait au contraire d'autant plus grand que le volume serait plus petit.

Pour ces deux raisons, le mélange liquide de sulfure et

d'arsenic et la vapeur émise par lui seraient d'autant plus riches en sulfure que le volume du système serait plus faible.

On aurait ainsi un même mélange gazeux en équilibre à une même température avec des mélanges de composition variable de sulfure et d'arsenic : cela n'est pas possible; la valeur de ρ doit dépendre de la constitution soit du mélange liquide, soit de sa vapeur; elle doit croître avec R comme nous l'avons vu plus haut et, comme il est très net que R croît quand le volume des tubes diminue, ρ doit croître quand le système diminue de volume, la masse de réalgar demeurant invariable.

Remarque. — Le rapport R, qui donne une idée, pour des tubes de même capacité, de la composition du mélange liquide d'arsenic et de sulfure, ainsi que de celle de la vapeur émise par ce mélange, se calcule de la manière suivante :

Soit V le volume total de la masse gazeuse extraite du tube, ce gaz étant supposé mesuré à 0° et à la pression de 760mm de mercure; le volume d'acide sulfhydrique renfermé dans les V centimètres cubes de gaz est

$$v = \frac{\rho V}{100},$$

le poids est

$$p = v \times 0^g,0054,$$

le litre d'acide sulfhydrique pesant $1^g,54$.

D'après l'équation de la réaction :

$$As^2S^2 + 2H^2 = 2H^2S + As^2,$$

la masse de sulfure décomposée pour produire ce poids p de gaz sulfhydrique est

$$p \times \frac{As^2S^2}{2H^2S} = p \times \frac{107}{34}.$$

Soit a ce poids, on a

$$a = v \times 0,00154 \times 3,147,$$

$$a = v \times 0^g,00484;$$

le poids d'arsenic mis en liberté est, d'autre part,

$$b = a \times \frac{As}{AsS} = a \times \frac{75}{107},$$

$$b = a \times 0,701.$$

R a donc pour expression, si l'on désigne par ϖ le poids de sulfure d'arsenic employé,

$$R = 100\,\frac{\varpi - a}{\varpi - a + b},$$

où

$$R = 100\,\frac{100\varpi - \rho V 0,00484}{100\varpi - \rho V 0,00145}.$$

Si, en même temps que le réalgar, on introduit dans le tube une masse m d'arsenic, R prend la valeur

$$R = 100\,\frac{100\varpi - \rho V 0,00484}{100\varpi - \rho V 0,00145 + m}.$$

En réalité, ρ n'est pas une fonction parfaitement déterminée de R pour une même valeur de la température; il dépend de la constitution du mélange de vapeur d'arsenic et de sulfure. Quand le volume total demeure sensiblement le même, la constitution de ce mélange de vapeur est suffisamment indiquée par la valeur du rapport R. Pour être plus précis, si nous désignons par r le rapport de la masse de sulfure d'arsenic en vapeur à la somme des masses de la vapeur de sulfure et de la vapeur d'arsenic, ce nombre r varie dans le même sens que R.

A 440°, les résultats sont analogues à ceux que nous avons trouvés à 610°; seulement, quand la masse de sulfure est suffisante pour que ρ conserve une valeur constante, cette dernière est supérieure à la limite du même rapport pour la température de 610°; la proportion d'hydrogène sulfuré diminue encore quand R diminue, mais la variation est beaucoup plus rapide, comme le montre nettement sur la figure la courbe qr. La valeur limite de ρ, pour des masses très grandes de sulfure, est voisine de 95,25.

Il est évident, dans toutes les expériences précédentes, que ρ tend vers zéro quand la masse de sulfure diminue pour tendre elle-même vers zéro. A partir d'une certaine valeur de R, la diminution de ρ est très régulière, vu que la réaction est totale, la proportion d'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux devenant insuffisante pour que la réaction inverse soit possible.

A 360°, la valeur limite de ρ, pour de grandes masses de réalgar, est encore supérieure à celle qui correspond à 440°; nous avons trouvé, en effet, un nombre voisin de 96,93.

Qu'arrive-t-il quand on fait agir l'hydrogène sur le réalgar en présence d'un excès d'arsenic?

B. *Action de l'hydrogène sur le réalgar en présence d'arsenic.* — En introduisant dans des tubes scellés une même masse de sulfure d'arsenic, par exemple $0^{g},3$, et des poids croissants d'arsenic, nous avons obtenu à 610° les nombres indiqués dans le Tableau ci-dessous :

Poids de As.	Valeur de R.	Valeur de ρ.
g		
0,01	96,49	93,09
0,015	94,61	93,00
0,028	91,25	90,01
0,058	83,52	86,20
0,088	77,14	82,50
0,125	69,95	78,80
0,16	65,06	78,31
0,26	53,48	78,70
0,50	36,70	78,72
1,00	22,60	78,68
5,00	5,57	78,07
10,00	2,89	77,89
15,00	1,97	77,16

Le rapport ρ, qui, d'après cela, conserve une valeur à peu près constante voisine de 93,07 tant que R est supérieur à 94, diminue quand R prend des valeurs plus faibles, et cette diminution est régulière jusqu'à ce que R soit devenu égal à 65 environ. Pour les valeurs de R inférieures à cette limite, ρ conserve une valeur constante

voisine de 78,70 ; enfin, pour des masses énormes d'arsenic, ρ diminue un peu.

Pour l'exemple choisi, celui d'un système de volume V voisin de 8^{cm^3} renfermant $0^g,3$ de sulfure et de l'hydrogène sous une pression voisine de 760^{mm} quand le tube est à 0°, on voit que la courbe (*fig.* 6) qui donne ρ en fonction

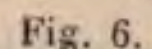
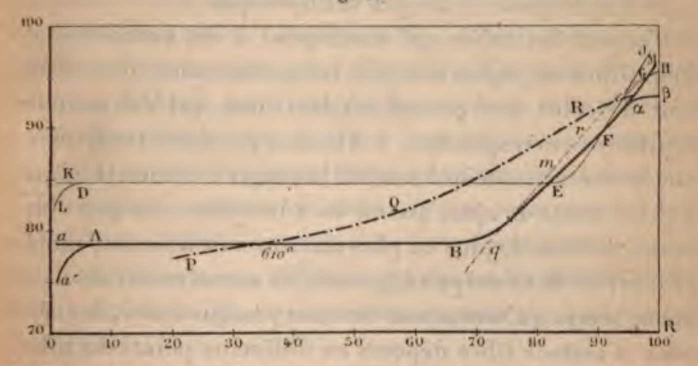


Fig. 6.



de R se compose de deux portions de droites AB et αβ raccordées par l'arc B*m*α.

Ces différentes parties correspondent aux équilibres du système suivant :

1° *Partie* AB. — Le système renferme à la température de l'expérience :

De l'arsenic libre solide ;

De la vapeur saturante d'arsenic ;

Une masse liquide brune que l'on peut considérer comme une solution saturée d'arsenic dans le réalgar fondu ;

De la vapeur de sulfure d'arsenic ;

De l'hydrogène et du gaz sulfhydrique.

2° *Partie* αβ. — Dans le tube, il y a :

Du sulfure d'arsenic liquide tenant en dissolution une masse très faible d'arsenic ;

De la vapeur de réalgar, vapeur très près d'être saturante ;

De la vapeur d'arsenic avec une tension extrêmement faible ;

De l'hydrogène et du gaz sulfhydrique.

3° *Arc* B$m\alpha$. — Cet arc figure les états d'équilibre d'un système qui renferme :

Une solution non saturée d'arsenic dans le réalgar liquide;

De la vapeur d'arsenic non saturante;

De la vapeur de réalgar;

De l'hydrogène et du gaz sulfhydrique.

L'aspect des tubes qui conduisent à ces derniers états d'équilibre est, après complet refroidissement, bien différent de celui que présentent les tubes qui donnent les équilibres correspondant à AB. Les premiers renferment une masse vitreuse qui semble homogène et dont la teinte, d'abord rouge-brique, quand on a introduit très peu d'arsenic, devient de plus en plus marron noir à mesure que la proportion de ce corps augmente; les autres renferment, en même temps qu'une masse vitreuse presque noire, des cristaux d'arsenic libre déposés en différents points du tube.

Remarque. — Au lieu de faire réagir l'hydrogène sur le sulfure ou sur ce corps accompagné d'arsenic, on peut chauffer un mélange de soufre, d'arsenic et d'hydrogène en proportions variables; les résultats que l'on obtient permettent de construire une courbe $\rho = \varphi(R)$ qui se confond dans une certaine limite avec celle que nous avons déduite de l'étude précédente. Nous avons introduit dans des tubes scellés de 8^{cm^3} environ un poids d'arsenic toujours le même et égal à $0^g,6$, puis des masses variables de soufre. A 610°, nous avons observé que ρ augmente régulièrement avec la masse S de soufre; à partir de $S = 0^g,03$ environ, ρ prend une valeur constante voisine de 78,70. Quand S dépasse $0^g,14$, ρ augmente de nouveau, prend la valeur 93,07 pour $S = 0,24$ environ; enfin il s'approche lentement de la valeur 100 sans jamais l'atteindre. On peut, avec les résultats, construire une courbe telle que a'AB$m\alpha$M, qui figure les états d'équilibre pour les différentes valeurs de R.

La portion a'A de cette courbe correspond aux systèmes

dans lesquels le sulfure d'arsenic est totalement réduit en vapeur; il est évident qu'elle doit passer par l'origine, ρ devenant forcément nul, quand on ne met pas de soufre dans le tube.

La partie αM de la courbe correspond à un système plus riche en soufre que celui qu'aurait donné le réalgar pur contenant $0^g,6$ d'arsenic.

Influence de la température. — Les mêmes études peuvent être reprises pour d'autres valeurs de la température. A 440°, par exemple, les résultats sont analogues aux précédents, les courbes représentatives des états d'équilibre ont la même forme générale, mais *la valeur du rapport ρ est, toutes choses égales, supérieure à celle que l'on obtient à une température plus élevée.*

Voici du reste un Tableau qui donne les valeurs de ρ et les valeurs de R correspondantes pour la température de 440°.

Valeur de R.	Valeur de ρ.
11,17	83,96
11,33	84,17
18,86	84,04
28,34	84,12
45,97	84,14
71,59	84,09
72,85	84,13
84,70	84,04
89,25	88,92
92,78	93,25
96,12	94,70
98,73	95,97
99,00	96,93

Dans la courbe existe encore une partie droite DE qui est nettement située au-dessus de AB. L'ordonnée constante de DE est voisine de $\rho = 84,08$, tandis que celle de AB est égale à 78,70.

Influence de la pression. — Dans toutes les expériences précédentes, l'hydrogène introduit dans les tubes

avait à 0° une pression voisine de la pression atmosphérique ; nous avons repris ces expériences en introduisant le gaz sous une pression moindre voisine, par exemple de 380mm de mercure et de 190mm.

Le Tableau suivant donne les valeurs de ρ obtenues en partant de 0g,5 de réalgar et en chauffant à 610° en présence d'hydrogène à des pressions variables.

Pression du gaz à 0°.	Valeur de ρ.
mm 763	93,02
374	95,23
384	95,07
197	96,01
191	96,04

Avec 0g,3 de réalgar, on a eu dans les mêmes conditions de température :

Pression de l'H à 0°.	Valeur de ρ.
mm 748	92,72
376	93,67
388	93,00
189	94,12

Toutes choses égales, lorsque la pression du mélange gazeux contenu dans le système diminue, la valeur de ρ augmente si le système ne renferme pas un excès d'arsenic libre.

Dans le cas où l'arsenic est en excès, la valeur de ρ est indépendante de la pression.

Cette dernière conséquence est d'accord avec les résultats suivants :

A 440° :

Pression.	Valeur de ρ.
mm 757	84,12
372	84,01
382	84,10
197	84,00
189	84,13

A 610° :

Pression.	Valeur de ρ.
mm	
763	78,77
383	78,81
380	78,90
199	78,69
187	78,71

Ces nombres ont été obtenus en prenant 0g,6 d'arsenic et 0g,084 de soufre, ce qui donne pour R un nombre assez voisin de 28,30.

Pour une même température les courbes $\rho = f(R)$ ont une partie droite commune, l'arc BMα se raccorde avec cette droite en un point B d'autant plus rapproché de l'axe des ρ que la pression est plus basse; il se relie avec une portion de droite $\alpha\beta$ qui est d'autant plus éloignée de l'axe des R que la pression est aussi plus faible.

C. *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic.* — Le gaz hydrogène sulfuré chauffé en tube scellé avec de l'arsenic est partiellement décomposé.

Pour un tube de volume donné et pour une pression déterminée du gaz sulfhydrique la réaction est limitée à une température donnée et la limite correspond à une composition du mélange gazeux différente de celle que l'on obtient en étudiant l'action de l'hydrogène sur le réalgar seul ou accompagné d'arsenic en excès.

A 610°, nous avons trouvé les nombres suivants avec des tubes de 8cm³ environ; ces nombres font voir en même temps quelle est l'influence de la pression des gaz contenus dans le système.

Pression de l'H à 0°.	Masse de As.	Valeur de ρ.
mm	g	
758	0,2	64,91
756	0,2	65,03
763	0,5	65,12
763	1,0	65,01
761	2,0	64,94
379	0,5	63,70
391	1,0	63,81
320	1,0	61,72
177	1,0	59,62
190	1,0	59,07

Dans les expériences qui ont donné ces nombres, la masse d'arsenic était suffisante pour que ce corps ne fût pas complètement volatilisé.

On voit que, pour une valeur donnée de la pression, ρ ne dépend pas de la masse d'arsenic.

Pour une température inférieure, la limite du rapport, toutes choses égales, est supérieure à la précédente; c'est ainsi qu'à 580° on a trouvé pour une pression voisine de 760^{mm} les nombres : 67,54, 66,93, 67,79 pour les poids d'arsenic respectivement égaux à $0^g,8$, $0^g,5$, $0^g,3$.

A 530°, on a obtenu à peu près $\rho = 70,8$.

A 440°, on a pour ρ des nombres qui diminuent assez régulièrement, quand la masse d'arsenic croît; ainsi, on a trouvé

Avec $0^g,3$ d'arsenic.............	$\rho = 80,93$
» 0,5 »	$\rho = 78,69$
» 1,5 »	$\rho = 75,00$

Enfin, on peut introduire dans les tubes scellés des masses d'arsenic suffisamment faibles pour que le corps soit complètement réduit en vapeur à la température de l'expérience; on a alors affaire à un système complètement homogène que nous n'avons pas étudié.

D. *Action de l'hydrogène sur l'orpiment.* — Aux températures considérées précédemment, l'orpiment transforme presque complètement l'hydrogène en hydrogène sulfuré. La quantité d'hydrogène qui reste libre ne diffère pas sensiblement de celle qui resterait non combinée si, au lieu d'orpiment, on employait du soufre pur.

Étude théorique. — L'équation de la réaction étudiée précédemment peut s'écrire

$$\underset{1}{As^2S^2(2^{vol})} + \underset{2}{2H^2(4^{vol})} = \underset{3}{2H^2S(4^{vol})} + \underset{4}{As^2(1^{vol})}.$$

Si les différents corps qui entrent dans cette réaction sont affectés des indices 1, 2, 3, 4 placés respectivement au-dessous de chacun d'eux, on peut écrire, comme nous l'avons vu plus haut, entre les pressions P_1, P_2, ...

des différents gaz ou vapeurs, la relation

$$(1) \qquad \log \frac{P_1^{2V} P_2^{4V}}{P_3^{4V} P_4^{V}} = F(T).$$

Dans le cas où toutes les pressions sont différentes de zéro, cette égalité s'écrit

$$(2) \qquad \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4} = f(T).$$

Voyons quelles conséquences nous allons déduire de la discussion de cette équation dans les différents cas.

1° *Action de l'hydrogène sur le réalgar.* — On peut faire plusieurs hypothèses : supposer, par exemple, que l'arsenic mis en liberté dans la réaction reste entièrement à l'état de vapeur; dans ces conditions, la pression P_1 de la vapeur de sulfure d'arsenic est égale à la tension de vapeur saturée; elle ne dépend que de la température, c'est-à-dire que l'on a

$$P_1 = \varphi(T).$$

L'équation de la réaction indique que l'on doit avoir à chaque instant

$$P_3 = 4 P_4;$$

on peut donc écrire la relation (2) sous la forme

$$\frac{P_2^4}{P_3^5} = f_1(T).$$

Pour une autre valeur de la pression totale, on aura

$$\frac{P'^4_2}{P'^5_3} = f_1(T),$$

d'où les égalités

$$\frac{P_2^4}{P_3^5} = \frac{P'^4_2}{P'^5_3} = \ldots = f_1(T),$$

Si l'on se souvient que ρ est donné par

$$\rho = 100 \frac{P_3}{P_2 + P_3},$$

on voit que l'on a

$$\frac{(100-\rho)^5}{P_2\rho^5} = \frac{(100-\rho')^5}{P'_2\rho'^5} = \ldots = f_1(T).$$

La discussion mathématique de cette relation fait voir que quand la pression totale du mélange gazeux diminue la valeur du rapport ρ doit augmenter. Cette conclusion est bien conforme aux résultats de l'expérience.

On pourrait, au contraire, admettre que l'arsenic mis en liberté dans la réaction se dissout totalement dans le réalgar liquide. Étant donné que ρ varie assez peu avec la pression, la masse d'arsenic libéré est à peu près proportionnelle à la valeur de cette pression; dans tous les cas, cette masse d'arsenic libre croît avec la pression.

La tension de la vapeur de réalgar devra être diminuée par la présence de cet arsenic, et d'autant plus, d'après ce qui précède, que la pression sera plus forte.

Pour une valeur plus faible de la pression totale, cette tension P'_1 sera donc supérieure à P_1,

$$P'_1 > P_1.$$

On n'aura pas à tenir compte de P_4; par suite on pourra écrire

$$\left(\frac{P'_2}{P'_3}\right)^4 < \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^4,$$

ou encore

$$\frac{P'_3}{P'_2+P'_3} > \frac{P_3}{P_2+P_3},$$

c'est-à-dire

$$\rho' > \rho,$$

même conclusion que tout à l'heure.

Si l'on adopte la première hypothèse, il est évident que, toutes choses égales, ρ ne doit pas varier avec la masse de réalgar, pourvu que celui-ci puisse toujours exister à l'état liquide à la température de l'expérience.

L'autre hypothèse indique, au contraire, que ρ doit être fonction de la masse de sulfure. Quand le poids de réalgar devient assez faible, l'arsenic libéré peut modifier nota-

blement la tension de la vapeur du corps dans lequel il se dissout; P_1 peut donc diminuer notablement quand le poids de sulfure d'arsenic diminue. Pour une masse m' de sulfure inférieure à m, on aura

$$P'_1 < P_1,$$

d'où, par un raisonnement simple,

$$\rho' < \rho.$$

Comme, en général, R suit les mêmes variations que m, on peut dire que ρ varie dans le même sens que R. Ce résultat est bien conforme à l'expérience.

L'étude de l'influence qu'exerce le volume des tubes sur la valeur limite de ρ permet encore de faire voir que l'arsenic mis en liberté dans la réduction du réalgar par l'hydrogène ne peut exister, dans le système, totalement à l'état de vapeur.

Supposons que, dans des tubes de capacités différentes, nous introduisions une même masse de réalgar et de l'hydrogène sous une même pression. A la température de l'expérience, la masse de sulfure qui est à l'état liquide est d'autant plus grande que le volume du tube est plus petit; le poids d'arsenic libéré diminue évidemment avec le volume, puisque la quantité, qui lui est équivalente, de gaz sulfhydrique produit est sensiblement proportionnelle au volume de la masse gazeuse (ρ étant très peu variable).

D'après cela, la solution d'arsenic dans le réalgar est d'autant plus étendue que le volume des tubes est plus faible; P_1 augmente donc quand le volume diminue, par suite ρ augmente dans les mêmes circonstances.

Avec $0^g,12$ de sulfure d'arsenic nous avons, en effet, obtenu les nombres suivants à 610°, la pression du gaz hydrogène étant voisine de 760^{mm} de mercure à 0° :

Volume du tube.	Valeur de ρ.
cm^3	
7,85	87,59
6,075	89,71
4,5	91,75

Si l'arsenic libéré existait entièrement dans le système à l'état de vapeur, on aurait encore

$$P_1 = \varphi(T)$$

et

$$P_3 = 4P_4,$$

par suite,

$$\frac{P_2^{\frac{4}{2}}}{P_3^{\frac{5}{3}}} = f_1(T).$$

La pression initiale de l'hydrogène ne variant pas, on a, à la température de l'expérience, quel que soit le volume,

$$P_2 + P_3 = \pi,$$

d'où

$$\frac{P_2^{\frac{4}{2}}}{(\pi - P_2)^5} = f_1(T).$$

Pour une même valeur de π, P_2 est, d'après cela, uniquement fonction de T; il en est de même de P_3 et, par suite, de ρ.

ρ ne devrait donc pas, avec cette hypothèse, dépendre du volume des tubes, ce qui n'est pas conforme aux résultats précédents.

Enfin, on pourrait supposer en troisième lieu que l'arsenic mis en liberté se dissout partiellement dans le réalgar. Cette dernière hypothèse, qui amène comme la seconde à des conséquences d'accord qualitativement avec l'expérience, est la plus plausible.

2° *Action de l'hydrogène sur le réalgar en présence d'arsenic.* — D'après ce que nous venons de voir, le système à la température de l'expérience renferme un liquide qui est une solution d'arsenic dans le réalgar.

Pour une masse donnée de ce corps, la tension de vapeur P_1 du réalgar sera d'autant plus faible que la masse d'arsenic sera plus forte, la tension de vapeur de l'arsenic P_4 subira des variations inverses.

De sorte que, si la masse d'arsenic devient M' inférieure à M, on aura

$$P'_1 > P_1,$$

et

$$P'_4 < P_4,$$

deux raisons pour que l'on ait

$$\frac{P'_1}{P'_4} > \frac{P_1}{P_4},$$

ce qui conduit à

$$\rho' > \rho;$$

ρ varie donc comme l'indique l'expérience.

Mais si la masse d'arsenic devient assez grande, le système renferme, d'une part, une solution saturée d'arsenic dans le réalgar; d'autre part, de l'arsenic libre, on a alors évidemment

$$P_4 = \chi\,(T),$$
$$P_1 = \chi_1(T),$$

d'où

$$\frac{P_2}{P_3} = \alpha(T).$$

Le rapport ρ ne dépend plus que de la température; résultat bien conforme à l'expérience, comme on l'a vu plus haut.

Si la masse de sulfure devient trop faible, ce corps peut être volatilisé; on a alors

$$P_1 < \chi_1(T),$$

ρ a une valeur plus faible que la précédente, et qui diminue régulièrement quand la masse de réalgar diminue.

3° *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic.* — Dans ce cas, l'équation de la réaction montre que l'on a toujours

$$P_2 = 2P_1$$

et

$$P_4 = \chi(T).$$

On voit alors facilement que la relation (2) donne les égalités

$$\frac{P_2(100-\rho)^2}{\rho^2} = \frac{P'_2(100-\rho')^2}{\rho'^2} = \ldots = f^2(T).$$

La discussion mathématique fait voir que quand la pression totale du mélange gazeux décroît, il doit en être

de même de ρ. C'est bien ce que donne l'expérience.

En résumé, l'hydrogène, en réagissant en tube scellé sur le réalgar, donne du gaz sulfhydrique, la réaction est limitée, et la proportion limite de ce gaz dans le mélange dépend, en général, de la pression du gaz introduit dans les tubes, de la masse de sulfure, du volume total du système. Quand la masse de réalgar est supérieure à une certaine limite, elle n'influe plus, toutes choses égales, sur la valeur limite de ρ.

La limite du rapport ρ augmente quand la pression du mélange gazeux diminue; elle croît encore quand le volume du système diminue, et quand la température décroît.

En présence de vapeur saturante d'arsenic, la limite ρ ne dépend plus que de la température; elle diminue, du reste, quand celle-ci augmente.

Enfin, l'hydrogène sulfuré attaque l'arsenic, et la limite ρ obtenue dépend de la température et de la pression; elle est dans tous les cas inférieure à celle à laquelle on est amené par l'étude de l'action de l'hydrogène sur le réalgar en présence d'un excès d'arsenic.

Séléniures d'arsenic.

Nous sommes parti du séléniure d'arsenic As Se obtenu en fondant l'arsenic et le sélénium purs dans un tube scellé vide ou rempli de gaz azote. Le corps cristallin obtenu est chauffé en tube scellé avec de l'hydrogène; on obtient ainsi des traces d'acide sélénhydrique si la température de l'expérience est inférieure à 580°.

A 610°, nous avons obtenu les nombres suivants, avec 0g,5 de séléniure d'arsenic :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
1 heure.	3,80
2 heures.	3,82
4 »	3,73
10 »	3,79

En ajoutant un excès d'arsenic on obtient une quantité trop faible d'hydrogène sélénié pour qu'elle puisse être mesurée avec exactitude.

Si l'on fait croître dans le système la masse de sélénium, on constate que la valeur ρ augmente, et que, pour une masse telle qu'on ait le séléniure de composition As^2Se^3, elle prend la valeur 13,5 environ.

Nous avons préparé directement le séléniure As^2Se^3, et en laissant agir sur lui le gaz hydrogène, nous avons trouvé la même limite 13,5 avec des masses variables de ce corps, pourvu que ces masses soient supérieures à une certaine limite.

Voici les nombres obtenus à 610° :

Masse de As^2Se^3.	Valeur de ρ.
g	
0,10	10,74
0,50	13,24
0,75	13,37
1,00	13,48
2,00	13,45

Quand la température change, ρ change et diminue avec T. Ainsi à 440° nous avons trouvé, avec des tubes de 8^{cm^3} environ et une pression d'hydrogène à peu près égale à 760^{mm} de mercure :

Masse de As^2Se^3.	Valeur de ρ.
g	
0,10	5,89
0,50	7,62
0,75	7,88
1,00	7,86
2,00	7,89

Ces nombres ont été obtenus en analysant le gaz des tubes maintenus à 440° directement ou portés à cette température après avoir été chauffés à 610°.

Les valeurs limites de ρ sont accessibles dans le cas du séléniure d'arsenic As^2Se^3, elles ne l'étaient pas pour le sulfure correspondant. En revanche, nous ne pouvons pas obtenir avec exactitude les valeurs de ρ qui correspondent aux systèmes très riches en arsenic.

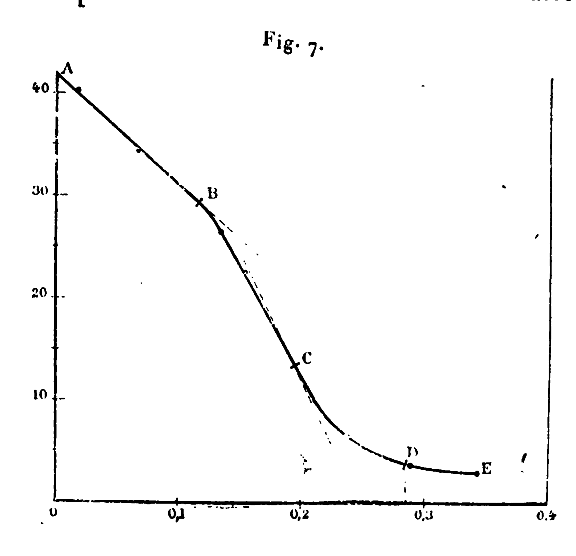
Des résultats intéressants sont fournis par l'étude de l'action de l'hydrogène sur une même masse de sélénium associée à des masses variables d'arsenic; ils vont nous permettre d'indiquer, en général, comment la limite ρ varie en fonction du rapport de la masse d'arsenic à celle du soufre ou du sélénium quand ce rapport varie de o à une valeur très grande.

Avec $0^g,3$ de sélénium nous avons obtenu à 610° les nombres suivants :

Poids de As.	Valeur de ρ.
g 0,013	40,06
0,064	34,51
0,114	29,28
0,130	26,72
0,152	22,55
0,190	13,13
0,236	6,67
0,284	4,20
0,340	3,19

Si nous portons en abscisses les valeurs de la masse d'ar-

Fig. 7.



senic, et en ordonnées les valeurs correspondantes de ρ, nous obtenons une courbe telle que ABCDE (*fig.* 7). La

partie AB est droite; elle correspond aux mélanges d'arsenic et de sélénium, plus riches en ce dernier corps que le composé As^2Se^5. Quand la masse d'arsenic ajoutée est telle que le mélange a une constitution comprise entre celles qui sont représentées par As^2Se^5 et As^2Se^3, ρ diminue plus rapidement que précédemment quand la masse d'arsenic augmente et la courbe BC, qui figure dans ce cas les états d'équilibre, s'éloigne de plus en plus de la droite AB prolongée.

A partir du point C correspondant au mélange As^2Se^3, ρ diminue moins rapidement, la courbe CD se rapproche de AB prolongée et l'on a en C un point d'inflexion. Après D, qui est relatif à la composition As^2Se^2, ρ continue à décroître, puis demeure constant quand il y a dans le tube un excès d'arsenic libre.

La même étude, reprise avec le soufre et l'arsenic, conduit à la construction d'une courbe ayant même allure générale à partir de C'. Les points A'B'C' ont des ordonnées voisines de 100, ils ne peuvent être déterminés avec exactitude; en revanche, la partie C'D'E'F', qui doit avoir son analogue pour l'action de l'hydrogène sur le sélénium et l'arsenic, est parfaitement dessinée.

Aux composés As^2Se^5, As^2Se^3, As^2Se^2 correspondent, comme on le voit, des changements nets dans l'allure de la courbe.

Sulfure d'antimoine.

Nous avons encore, dans le cas du sulfure d'antimoine étudié, d'une part l'action de l'hydrogène sur le sulfure, d'autre part l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'antimoine.

Dans la première réaction deux cas sont à considérer selon que la température de l'expérience est inférieure ou supérieure au produit de fusion du sulfure :

1° *La température de l'expérience est inférieure au point de fusion du sulfure.*

L'antimoine déplacé par l'hydrogène se dépose dans ce cas sur le sulfure, et l'on a un système formé de deux

corps solides en présence d'un mélange gazeux homogène. Les lois de la dissociation d'un semblable système sont connues; on sait que la composition limite du mélange gazeux ne dépend pas des masses des deux corps solides.

Dans le cas particulier qui nous occupe, le volume du composé gazeux étant identique au volume d'hydrogène qu'il renferme, cette même composition limite doit être indépendante aussi de la pression totale du mélange gazeux. Voici les résultats d'expériences faites à 440° par la méthode du refroidissement brusque :

Poids de $Sb S^3$.	Pression de l'H.	Valeur de ρ.
g	mm	
0,1	759	43,05
0,2	761	43,20
0,5	763	42,98
0,1	387	43,60
0,1	198	43,60

Ces nombres diffèrent assez peu les uns des autres et l'on peut par suite considérer les conclusions énoncées plus haut comme suffisamment vérifiées.

La valeur limite de ρ est encore la même pour la température considérée, si, en même temps que le sulfure d'antimoine, les tubes contiennent des masses variables d'antimoine pur.

Ce résultat découle des expériences suivantes, dans lesquelles la pression du gaz hydrogène a toujours été voisine de 760^{mm} de mercure :

Poids de Sb.	Poids de Sb^2S^3.	Valeur de ρ.
g	g	
0,50	0,1	43,56
0,10	0,1	43,22
0,10	0,5	43,10
0,01	0,1	43,28

Remarque. — A la température de 440° on constate que la proportion d'hydrogène sulfuré croît d'abord avec le temps puis demeure constante. Des tubes renfermant $0^g,1$

de sulfure d'antimoine ont en effet donné :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
5 heures.	11,35
10 »	23,50
15 »	35,60
20 »	41,03
25 »	43,02
30 »	43,05
50 »	43,01
175 »	43,027

D'après ces nombres l'équilibre est obtenu en 25 heures à 440°.

A 360°, la réaction est beaucoup plus lente.

2° *La température des expériences est supérieure au point de fusion du sulfure.*

Dans ces conditions, le sulfure d'antimoine liquide dissout l'antimoine mis en liberté par la réduction, on a ainsi en présence deux mélanges homogènes : l'un gazeux, l'autre liquide. Les lois de la dissociation de ce système hétérogène composé de deux systèmes séparément homogènes ne sont plus les mêmes que celles qui régissent le cas précédemment étudié. La composition limite du mélange gazeux doit dans ce cas dépendre de la concentration de la solution d'antimoine dans le sulfure et par suite, si l'on part du sulfure pur, de la masse de ce sulfure. L'expérience vérifie ces conséquences. Ainsi à 610° on a trouvé

Poids de Sb^2S^3.	Valeur de ρ.
g 1	72,56
0,5	66,43
0,2	58,91
0,1	56,31

La proportion limite d'hydrogène sulfuré est, d'après cela, d'autant plus forte que la concentration de la solution d'antimoine dans le sulfure est plus faible.

Les résultats précédents auraient pu également s'expliquer par la présence, dans le sulfure Sb^2S^3, d'un léger excès de soufre libre ou combiné pour former le penta-

corps solides en présence d'un mélange gazeux homogène. Les lois de la dissociation d'un semblable système sont connues; on sait que la composition limite du mélange gazeux ne dépend pas des masses des deux corps solides.

Dans le cas particulier qui nous occupe, le volume du composé gazeux étant identique au volume d'hydrogène qu'il renferme, cette même composition limite doit être indépendante aussi de la pression totale du mélange gazeux. Voici les résultats d'expériences faites à 440° par la méthode du refroidissement brusque :

Poids de $Sb S^3$.	Pression de l'H.	Valeur de ρ.
g	mm	
0,1	759	43,05
0,2	761	43,20
0,5	763	42,98
0,1	387	43,60
0,1	198	43,60

Ces nombres diffèrent assez peu les uns des autres et l'on peut par suite considérer les conclusions énoncées plus haut comme suffisamment vérifiées.

La valeur limite de ρ est encore la même pour la température considérée, si, en même temps que le sulfure d'antimoine, les tubes contiennent des masses variables d'antimoine pur.

Ce résultat découle des expériences suivantes, dans lesquelles la pression du gaz hydrogène a toujours été voisine de 760^{mm} de mercure :

Poids de Sb.	Poids de Sb^2S^3.	Valeur de ρ.
g	g	
0,50	0,1	43,56
0,10	0,1	43,22
0,10	0,5	43,10
0,01	0,1	43,28

Remarque. — A la température de 440° on constate que la proportion d'hydrogène sulfuré croît d'abord avec le temps puis demeure constante. Des tubes renfermant $0^g,1$

l'on maintient à une température déterminée des tubes scellés renfermant de l'hydrogène sulfuré et de l'antimoine, on constate que la masse de gaz sulfhydrique diminue avec le temps, puis demeure constante.

Si, dans les conditions de l'expérience, l'antimoine n'est pas fondu, la valeur limite de ρ est la même que si l'on avait maintenu à la même température un système renfermant au début du sulfure Sb^2S^3 et de l'hydrogène. Si au contraire le corps est fondu, la valeur limite de ρ est toujours un peu inférieure à celle que donne la réaction des deux corps précédents Sb^2S^3 et H même quand ils sont associés à de l'antimoine en excès.

A 625° nous avons vu que la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine avec excès de métal est limitée par une proportion de gaz sulfhydrique donnée par

$$\rho = 56,90.$$

La réaction inverse, à la même température, de l'hydrogène sulfuré sur l'antimoine donne

$$\rho = 52,80.$$

Dans ce dernier cas il y a peut-être dissolution du sulfure produit dans l'antimoine liquide.

A 440°, pour déterminer la valeur de ρ nous avons opéré soit avec des tubes contenant de l'antimoine et du gaz sulfhydrique pur, soit avec des tubes contenant initialement du sulfure et de l'hydrogène et que nous avons préalablement maintenus à 620° environ pour qu'ils renferment à peu près 55 pour 100 d'hydrogène sulfuré. Les valeurs limites de ρ ont été les mêmes dans les deux cas.

Aux températures inférieures à 440° la réaction se fait avec une grande lenteur; ainsi à 360°, un système, qui contenait au début 55 pour 100 d'hydrogène sulfuré, en renfermait encore 49,5 pour 100 au bout de 8 jours de chauffe; un autre, qui renfermait 43 pour 100 de gaz sulfhydrique, a donné, après 5 jours de chauffe à 360° :

$$\rho = 39,36.$$

En résumé, si les quatre corps existent simultanément dans le système étudié, la composition limite du mélange gazeux ne dépend que de la température.

La valeur limite de ρ augmente avec la température et ce résultat est d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température si l'on admet que, dans les conditions des expériences, la réaction

$$Sb^2S^3(\text{solide}) + 3\,H^2(\text{gaz}) = 3\,H^2S(\text{gaz}) + 2\,Sb(\text{solide})$$

est comme à 15° accompagnée d'une absorption de chaleur.

Quand le sulfure et l'antimoine sont tous deux liquides on a deux systèmes homogènes en présence; la constitution de l'un dépend de celle de l'autre.

Le système gazeux est d'autant plus riche en hydrogène sulfuré que le système liquide est plus riche en sulfure d'antimoine.

Ce dernier résultat est d'accord avec ce fait que, quand on part du sulfure pur, ρ augmente avec la masse de ce corps.

Sulfures de bismuth.

Le protosulfure de bismuth, obtenu en fondant du bismuth et du soufre dans des proportions convenables, est aussi réduit par l'hydrogène quand on le chauffe dans un courant de ce gaz. Inversement le bismuth fondu décompose l'hydrogène sulfuré. Dans un espace dont tous les points sont à la même température, on aura donc encore un équilibre chimique dû aux deux réactions inverses.

Deux cas sont encore à considérer comme lorsqu'il s'est agi du sulfure d'antimoine : ou bien la température de l'expérience est supérieure au point de fusion du sulfure ou bien elle est comprise entre la température de fusion du bismuth et de son sulfure.

Dans le premier cas, le système en équilibre se compose de deux parties séparément homogènes : un mélange gazeux d'hydrogène et d'acide sulfhydrique d'une part, un mélange de bismuth liquide et de sulfure liquide d'autre part.

Dans l'autre cas, l'on a affaire à un système partiellement hétérogène, renfermant un mélange gazeux, un liquide et un solide.

Pour étudier dans chacun de ces cas comment varie, pour une même valeur de la température, la composition limite du système gazeux, nous avons fait agir l'hydrogène sur des masses variables de sulfure puis sur des mélanges en proportions connues de sulfure et de bismuth. Nous avons complété cés recherches par l'étude de l'action qu'exerce l'hydrogène sulfuré sur des masses variables de bismuth.

Nous donnerons d'abord les résultats des expériences faites à une température supérieure au point de fusion du protosulfure; nous continuerons à désigner par ρ le rapport, exprimé en centièmes, de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré à la pression totale de la masse gazeuse et par R le rapport, exprimé également en centièmes, de la masse de sulfure de bismuth non décomposé à la température de l'expérience à la masse totale du mélange formé par ce corps et le bismuth libre.

Le calcul de R est très simple dès que l'on connaît ρ, la masse de sulfure et la masse de bismuth employées; ce calcul se fait comme on l'a indiqué à propos des sulfures d'arsenic.

Températures supérieures au point de fusion du protosulfure. — Nous avons opéré à 610° et nous avons trouvé les nombres suivants pour valeurs de ρ, en faisant varier la masse de sulfure :

Poids de BiS.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g		
0,1	84,00	51,42
0,5	89,33	89,81
1,0	89,86	94,07
2,0	89,01	97,65
4,0	89,10	98,80
8,0	89,53	99,20

D'après ces nombres, quand la concentration du mélange de sulfure et de bismuth croît à partir de R = 89 et

tend vers 100, le rapport ρ demeure sensiblement constant et tend vers une limite voisine de 89,3.

Pour faire varier R dans de plus larges limites nous avons associé au sulfure du bismuth pur; nous avons ainsi obtenu les nombres marqués dans le Tableau suivant :

Poids de BiS.	Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g	g		
0,2	1,0	58,53	14,37
0,1	0,1	73,22	28,34
0,3	0,3	79,95	42,93
0,2	0,05	84,90	59,51
0,4	0,05	87,83	78,32

Le rapport ρ augmente donc très régulièrement avec R.

Enfin, pour obtenir de faibles valeurs de R, nous avons fait agir l'hydrogène sulfuré sur le bismuth; à la même température, cette étude nous a donné :

Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g		
1,0	33,05	4,43
1,0	32,20	4,09
2,0	16,86	2,63
2,0	16,78	2,68
4,0	8,34	1,87

On voit que, quand le poids de bismuth est supérieur à 1^g, ρ est sensiblement proportionnel à R.

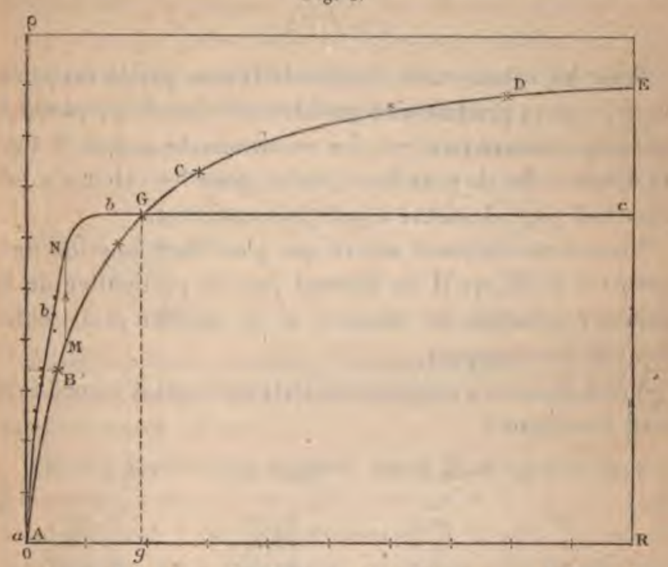
Tous les résultats précédents peuvent être représentés par une courbe (*fig.* 8) obtenue en portant en abscisses les valeurs de R, en ordonnées les valeurs correspondantes de ρ; cette courbe ABCDE, très régulière, se compose de deux parties sensiblement droites AB, DE, raccordées par un arc BCD.

La portion de droite DE est presque parallèle à l'axe des abscisses.

Remarque. — Dans toutes les expériences précédentes on a agité de temps en temps les tubes de manière à rendre parfaitement homogène le mélange liquide qui s'y trouvait; néanmoins nous avons observé que le mélange n'est pas nécessaire.

Si l'on agite de temps en temps un tube qui renferme une certaine masse de bismuth et une certaine masse de protosulfure, on trouve, quand l'équilibre est établi, que

Fig. 8.



la valeur de ρ est absolument la même que si l'on dispose les deux corps introduits en mêmes masses que précédemment, aux deux extrémités du tube.

Pour être bien certain que l'on a atteint l'équilibre à une température donnée, on peut inversement remplacer l'hydrogène par le gaz sulfhydrique.

En opérant dans ces conditions et à 610° nous avons trouvé, après 4 heures de chauffe, temps plus que suffisant pour atteindre l'équilibre, les nombres indiqués dans le Tableau ci-dessous :

Poids de BiS.	Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g 0,17	g 0,33	76,66	36,20
0,25	0,25	81,81	51,90
0,375	0,125	87,50	76,01

Ces nombres donnent dans la représentation graphique des points qui se placent très près de la courbe ABCDE.

Tous les résultats précédents font voir que la composition du système-homogène gazeux et la composition du mélange liquide sont intimement liées, que pour une température déterminée on a

$$\rho = f(R).$$

Pour les valeurs très faibles de R une petite variation de ce rapport produit une grande variation de ρ; quand R est compris entre 10 et 70, les variations de ρ et de R sont du même ordre de grandeur; enfin, pour les valeurs supérieures à 70, ρ demeure à peu près constant.

Nous nous sommes assuré que ρ est bien fonction uniquement de R, qu'il ne dépend pas en particulier de la somme des masses de bismuth et de sulfure mais seulement de leur rapport.

Voici du reste quelques résultats qui sont d'accord avec cette remarque :

Poids de BiS.	Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g	g		
0,25	0,25	81,81	51,95
0,1	0,0	82,01	51,43
0,2	0,1	82,54	52,01
0,2	0,16	79,71	43,72
0,3	0,3	80,01	43,90

Il n'est pas très facile d'obtenir la même valeur pour R mais la concordance des nombres précédents est bien suffisante pour montrer que les masses de bismuth et de protosulfure n'interviennent que par leur rapport dans la valeur de ρ.

La pression du gaz hydrogène introduit initialement dans les tubes ne change pas la valeur de ρ pourvu que R conserve la même valeur.

Quand la température change, tout en demeurant supérieure au point de fusion du sulfure, ρ change et, pour une même valeur du rapport R, il croît avec la température.

Considérons maintenant le cas où la température des expériences est comprise entre le point de fusion du bis-

muth et celui de son sulfure ; il nous suffit de faire l'étude dont nous venons de donner les résultats non plus à 610°, mais à 440°, par exemple.

Pour des masses de sulfure et de métal parfaitement déterminées, le rapport ρ croît encore très régulièrement avec le temps, puis demeure constant ; nous avons pris, par exemple, 0g,2 de bismuth et 0g,2 de sulfure ; à 440°, nous avons trouvé les nombres suivants :

Temps de chauffe.	Valeur de ρ.
30 heures.	24,31
45 »	36,92
68 »	54,34
96 »	63,21
130 »	62,93
180 »	63,81
216 »	63,47

Assez souvent pendant l'expérience nous avons agité les tubes ; malgré cela, ρ a conservé une valeur limite oscillant entre 63 et 64,5.

Quand R demeure compris entre $R = 14$ et $R = 100$, ρ demeure presque invariable et voisin de 63,75 ; on peut donc dire que ρ est indépendant de R quand ce nombre est supérieur à 14. Nous avons trouvé en effet les nombres suivants :

Poids de BiS.	Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g	g		
0,20	1	63,44	14,01
0,20	0,05	64,44	24,12
0,10	0,1	64,49	26,20
0,16	0,12	63,81	46,31
0,20	0,04	63,10	70,12
0,45	0,15	64,07	68,15
1	0,00	63,74	96,18
0,5	0,00	63,17	92,53

Ces résultats peuvent donc se représenter par une droite parallèle à l'axe des abscisses, *bc*.

On arrive aux mêmes résultats par la réaction inverse : les tubes précédents préalablement portés à 610°, puis maintenus à 440° pendant un temps suffisamment long, redonnent pour ρ des valeurs comprises entre les nombres 63 et 64,5.

Pour les valeurs de R *inférieures* à 14, le nombre ρ varie avec le rapport de la masse de sulfure de bismuth à la masse totale du sulfure et du métal, mais, pour une même valeur de R, ρ est, toutes choses égales, supérieur au nombre correspondant trouvé pour les températures plus élevées, en particulier pour 610°. Si l'on construit la courbe représentative des résultats, on obtient une partie presque droite *ab*, mais qui est tout entière au-dessus de la droite AB.

Il suffit, pour démontrer nettement ce dernier fait, de chauffer à 440° un tube qui a été préalablement maintenu à 610°. Si, dans ce système, R est inférieur à 14, ρ devra augmenter.

Un système contenant 2g de bismuth a été maintenu à 610° de manière à avoir $\rho = 16,8$ environ; après 110 heures de chauffe à 440°, le même tube donne $\rho = 31,38$.

Dans un autre tube, où la masse de bismuth était égale à 1g, on a trouvé, après 110 heures de chauffe à 440°, $\rho = 41,88$; ce tube, qui avait été porté à 610°, renfermait, avant d'être porté à 440°, 32 pour 100 environ d'hydrogène sulfuré.

Partant du point M de la courbe ABCDE, on s'élève en N par diminution de la température.

Directement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le bismuth, nous avons obtenu les nombres placés dans le Tableau suivant :

Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g		
1	44,57	4,91
1	47,07	3,38
1	41,88	3,53
2	31,38	2,21
2	32,84	2,23
2	33,19	2,20
3	22,11	1,33
3	25,14	1,30

Remarque. — On voit que, pour une même valeur

de R, on a pour ρ des nombres qui diffèrent assez notablement ; cela tient à deux causes : d'abord ρ variant très vite avec R, une très légère différence dans les valeurs de ce dernier rapport entraîne une variation très notable de ρ ; ensuite, l'hydrogène sulfuré enfermé n'est pas rigoureusement pur, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut.

Les courbes ABC... et *abc*..., qui correspondent respectivement aux températures 610° et 440°, se coupent en un point G dont l'abscisse est voisine de 18.

Il suffit, pour vérifier nettement ce fait par l'expérience, de constater que, si l'on chauffe d'abord à 440° deux tubes dans l'un desquels R a une valeur inférieure à 18, dans l'autre une valeur supérieure à ce nombre, puis qu'on maintient ces tubes à 610°, la valeur du rapport ρ diminue dans le premier tube et augmente dans le second.

Voici les nombres que nous avons trouvés :

Poids de Bi.	Poids de BiS.	Valeur de R.	Valeur de ρ.	
1g	0g,2	14,61	A 440°..............	ρ = 63,77
			Chauffé après à 610°..	ρ = 60,03

Et pour un autre tube :

0g,1	0g,1	32,01	A 440°..............	ρ = 63,71
			Chauffé ensuite à 610°.	ρ = 75,01

Ces résultats montrent d'une manière très nette que les deux courbes se coupent.

Nous voyons que, comme dans le cas de l'antimoine, la valeur limite de ρ ne dépend que de la température si les quatre corps bismuth, sulfure de bismuth, hydrogène et gaz sulfhydrique se trouvent simultanément dans le système, les deux premiers étant séparés.

Quand les deux corps en question forment un mélange liquide homogène, la constitution de ce mélange influe sur la valeur de ρ qui croît avec la proportion de sulfure.

Il faut remarquer que, dans le premier cas, quand la masse de sulfure est très faible, ρ ne dépend plus seulement de la température, mais encore de R.

Séléniure de bismuth.

Nous avons préparé le séléniure de bismuth Bi Se cristallisé en fondant du sélénium pur et du bismuth également pur dans des proportions convenables.

Nous avons observé que ce corps est attaqué par le gaz hydrogène, mais la réaction est limitée par la réaction inverse. L'équilibre que l'on obtient ainsi est caractérisé par une valeur très faible de ρ même aux températures élevées.

Ainsi, avec $0^g,5$ de sulfure de bismuth, nous avons trouvé pour limite de ρ à 610° :

$$\rho = 3,34.$$

Si l'on introduit des poids croissants de bismuth à une même masse de séléniure, on obtient les nombres suivants :

Poids de Bi Se.	Poids de Bi.	Valeur de ρ.	Valeur de R.
g	g		
0,5	0,00	3,24	96,17
0,5	0,03	3,28	90,64
0,5	0,06	3,38	85,12
0,5	0,10	1,20	83,07
0,5	0,30	0,05	62,50
0,5	0,50	0,00	50,00

La valeur du rapport ρ, qui est très faible à 610° avec le séléniure pur, tend très rapidement vers zéro quand on introduit une masse variable de bismuth.

Il est probable que l'on doit trouver des résultats analogues à ceux que l'on a obtenus avec le sulfure; seulement l'étude complète ne peut être faite avec exactitude, les valeurs de ρ étant trop faibles. Nous poursuivons en ce moment l'étude de l'action de l'hydrogène sur d'autres sulfures, sulfures doubles et séléniosulfures ; les résultats de cette étude seront publiés prochainement.

RECHERCHES SUR QUELQUES EFFETS DE L'INSOLATION SUR LES PLANTES ET SUR LE RAISIN EN PARTICULIER;

PAR M. BERTHELOT.

On sait les effets morbides de l'insolation sur les animaux. Le coup de soleil est bien connu, et ses résultats varient depuis une excitation légère jusqu'à des phénomènes de maladie grave et même de mort. Des effets analogues sont susceptibles de se produire sur les végétaux. Il n'est pas rare, par exemple, de voir des pêchers en espaliers, exposés à un soleil ardent, se faner en quelques heures, les progrès de leur végétation s'arrêter, et l'arbre, frappé sans retour, se dessécher et périr. Cet accident arrive parfois sur certaines branches d'un arbre fruitier, situées au delà de la greffe et dont la circulation était peu active et insuffisante. Dans le cours de l'année 1900, j'ai eu occasion d'observer des effets d'insolation analogues, quoique moins graves, sur une treille placée le long d'un mur. A la vérité, les ceps n'ont perdu aucune branche; mais les grains de raisins, déjà fécondés après floraison, qui avaient subi le coup de soleil, ont été, les uns arrêtés, les autres modifiés dans leur développement pendant le cours des semaines suivantes; de telle façon que peu de grappes ont atteint leur développement régulier. La peau des grains, spécialement, a subi des altérations dans sa consistance et dans sa couleur, qui n'étaient pas sans analogie avec les altérations de l'épiderme humain, rendu malade à la suite d'une insolation. Il m'a paru de quelque intérêt d'approfondir la nature et le degré de ces altérations par l'analyse chimique. Ce sont les résultats de ces analyses qui vont être exposés.

Résumons d'abord en quelques lignes la marche des analyses.

Prise des échantillons. — L'étude a été limitée à des grains de raisin, étudiés dans leurs développements successifs. Quelques-uns ont été frappés complètement dès le début ; ils se sont flétris et noircis, sans cependant se détacher de la grappe. Ils ont été récoltés à l'époque de la maturation ordinaire, c'est-à-dire au mois de septembre ; certains, d'ailleurs, composaient entièrement la grappe, dont la tige et la rafle étaient demeurées vertes. D'autres coexistaient avec des grains en partie développés, c'est-à-dire dans lesquels une partie avait grossi et s'était remplie de jus ; tandis qu'une autre partie était demeurée atrophiée. Quelques autres grains s'étaient développés à peu près complètement, à l'exception d'une région localisée où la peau demeurait épaisse.

Ces observations faites, j'ai cru devoir séparer la récolte de la façon suivante :

1. Petits grains noircis, non développés, absolument desséchés. La peau et les pépins n'ont pas pu être séparés.

2. Grains noircis, ayant conservé la forme sphérique, mais dans lesquels on a pu séparer la peau et les pépins.

3. Grains ayant éprouvé un commencement de développement, qui s'est arrêté, avec dessiccation. On a séparé la peau et les pépins.

4. Grains analogues, plus développés, brunis moins fortement et contenant encore un jus liquide.

5. Grains bien développés, portant une tache brune.

On a pu séparer cette fois :

1° Les pépins ; 2° la peau demeurée normale ; 3° la peau dans la région brunie ; 4° le jus clair, filtré ; 5° la pulpe, extraite du grain par simple pression, et séparée par le filtre.

6. Grains bien développés, normaux, sans aucune tache. Mêmes séparations.

En raison de l'inégale grosseur des grains, on n'a pas jugé utile de rapporter les analyses à un grain envisagé comme unité ; mais on a récolté un certain nombre de

grains, suffisant pour les analyses, et celles-ci ont été rapportées à 100 parties de matière telle quelle, comme résultat brut, et à 100 parties de matière sèche, comme résultat rigoureux.

Dosages effectués. — Sur chaque échantillon on a fait les déterminations suivantes :

Poids relatif de la matière soluble dans l'eau, et de la matière insoluble.

Dans la matière soluble, dosage : 1° du glucose réducteur (par le tartrate cupropotassique);

2° De la matière transformable en glucose par une courte ébullition avec les acides étendus (saccharoses et hydrates de carbone très altérables);

3° Du titre acide, estimé en acide tartrique $C^4H^6O^6$;

4° Des cendres de la matière extractive, avec détermination des acides sulfurique, phosphorique, de la potasse et de la chaux dans ces cendres;

5° Détermination de la composition centésimale (carbone, hydrogène, azote, oxygène, cendres) des pépins;

6° Même détermination sur la peau, en opérant séparément sur les portions altérées et sur les portions normales, lorsque la chose a été possible.

Rappelons ici, comme termes de comparaison, la composition centésimale de quelques substances organiques, susceptibles d'exister dans de semblables produits.

Hydrates de carbone.

Glucoses	$C^6H^{12}O^6$	C = 40,0	H = 6,67	O = 53,33
Pentoses	$C^5H^{10}O^5$			
Celluloses	$C^6H^{10}O^5$	C = 44,44	H = 6,17	O = 49,39
Pentosanes...	$C^5H^8O^4$	C = 45,45	H = 6,06	O = 48,49
Matières ligneuses pour 100.		C = 55,00	»	»

Matières azotées.

Albuminoïdes...........	C = 53,0	H = 7,0	Az de 16 à 19,2 moyenne
Chitine.................	C = 47,89	H = 6,3	Az = 7,47

7. Dans les peaux on a dosé avec un soin spécial les pentosanes, en suivant la marche suivante, généralement usitée dans cet ordre de recherches.

La matière insoluble (peaux, etc.) est d'abord lavée rapidement avec les pétroles très volatils (éthers de pétrole) pour enlever les corps gras proprement dits; puis on lave avec l'alcool à 60°, pour enlever les résines et l'on sèche à 110° à l'étuve.

Puis les peaux sont distillées au bain d'huile (140°-150°) avec HCl ($d = 1,06$). La température même du liquide en ébullition demeure d'ailleurs fort voisine de 100°.

L'eau qui passe est remplacée de temps en temps.

Il se forme toujours beaucoup de matière noire, c'est-à-dire qu'il y a destruction par polymérisation d'une grande partie des pentoses, pentosanes, ou du furfurol, qui devrait en dériver par simple déshydratation.

Durée de la distillation, 4 heures à 5 heures, de façon à recueillir environ 400^{cm^3} de liquide.

A la fin de l'expérience, on vérifie qu'il ne distille plus de furfurol, au moyen de l'acétate d'aniline.

La liqueur acide distillée est saturée aussi exactement que possible avec du carbonate de soude. On rend ensuite cette liqueur légèrement acide par l'acide acétique; puis on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine. On agite pendant 1 heure, on filtre sur un double filtre taré, pour recueillir le précipité formé. Après écoulement de l'eau mère, on lave le précipité avec environ 100^{cm^3} d'eau distillée. On sèche le filtre maintenu à 50°-60° dans le vide, pendant au moins 24 heures. Puis on pèse.

On sait que l'on a coutume de calculer le poids des pentosanes, suivant la formule de M. Tollens :

$$\text{Pentosane} = \text{Hydrazone} \times 1,13 + 0,0083.$$

D'après vérifications, les résultats ne peuvent être regardés que comme approximatifs, à quelques centièmes près de leur valeur absolue; en raison d'abord de la déli-

catesse de la réaction qui transforme les pentosanes en furfurol, puis de l'altérabilité des hydrazones au contact de l'air et de l'eau, et de leur solubilité sensible dans les dissolutions aqueuses, employées pour les précipitation et lavages, etc.

Voici quelques vérifications susceptibles de donner l'idée des limites d'erreur que comportent des essais de cette nature :

FURFUROL PUR, RECTIFIÉ A POINT FIXE : $0^{g},4892$.

Acétate de phénylhydrazine : léger excès.
Eau distillée employée pour dissoudre les deux corps : 400^{cm^3}.

A. Précipité recueilli sur un double filtre taré, bien égoutté, sans lavage ultérieur. Précipité lavé ensuite avec 100^{cm^3} d'eau distillée, puis séché : $0^{g},889$.

D'après les formules, un poids P de furfurol devrait fournir un poids de furfurolhydrazone égal à $P \times 0,516$.

Or on a trouvé dans le présent essai

$$0,899 \times 0,516 = 0,464.$$

La perte a donc été, dans les conditions de nos essais, 0,0252, soit 5,2 centièmes du poids total.

En admettant que la perte dépende uniquement des solubilités et que les quantités d'eau employées soient toujours les mêmes, on aurait la somme $P \times 0,515 + 0,025$.

B. On a exécuté la même préparation en employant, au lieu d'eau distillée, une solution de chlorure de sodium, pareille à celle que l'on obtient après la distillation de l'arabinose avec 400^{cm^3} d'acide chlorhydrique ($d = 1,06$), liqueur neutralisée ensuite par la soude, puis acidulée par l'acide acétique. La perte finale a été de $0^{g},023$.

Ce chiffre concorde avec le précédent et avec le coefficient indiqué par M. Tollens.

La combinaison du furfurol avec la phénylhydrazone se produit donc exactement d'après la formule théorique

$$C^5H^4O^2(96^g) + C^6H^8Az^2(108^g) - H^2O = C^{11}H^{10}AzO(186^g).$$

Passons au dosage des pentoses $C^5H^{10}O^5$ et pentosanes $C^5H^8O^4$, dosage fondé sur la transformation des pentoses en furfurol. Si

cette transformation était intégrale, d'après les formules

$$C^5H^{10}O^5 - 3H^2O = C^5H^4O^2, \qquad C^5H^8O^4 - 2H^2O = C^5H^4O^2,$$

on devrait avoir, pour 150g de pentose, ou pour 132g de pentosane : 96g de furfurol et 186g de furfurolhydrazone; soit pour 100 parties de pentose : 124 parties de ce composé ; et pour 100 parties de pentosane, 141 parties du même composé; c'est-à-dire pour 100 parties de pentose, 88 parties de pentosane et 64 parties de furfurol;

Pour 100 parties d'hydrazone, 51,6 de furfurol, 80,6 de pentose et 71,0 de pentosane.

C'est par ces coefficients qu'il conviendrait *a priori* de multiplier le poids d'hydrazone obtenue, pour évaluer le poids de pentose et de pentosane.

En réalité les rendements observés par M. Tollens sont fort inférieurs. Ce savant indique en effet qu'il conviendrait en fait de prendre :

Arabinose = Hydrazone × 1,229 + 0,0177
Xylose (isomère) = Hydrazone × 1,031 − 0,001
et il adopte la moyenne : Hydrazone × 1,13 + 0,0088

pour évaluer le poids du pentose; celui des pentosanes étant P × 0,88.

Ces données empiriques impliquent, on le voit, une perte de plus de moitié, dans la transformation des pentoses en furfurol; perte explicable par les phénomènes de polymérisation avec formation de matière humique, signalés plus haut. En fait nous avons obtenu nous-même les valeurs suivantes :

Arabinose cristallisée, extraite de la gomme de cerisier :

1,2777	a fourni : Hydrazone	0,960	soit,	75,2	centièmes,
0,9061	»	0,680	»	75,0	»
0,8250	»	0,583	»	70,7	»
		Moyenne...		73,6	»

La formule de Tollens, pour l'arabinose, indiquerait des valeurs sensiblement plus fortes, d'un dixième environ. Pour le xylose l'écart ne serait que de 3 centièmes environ; avec la formule moyenne, 7 centièmes environ.

Deux autres essais exécutés avec l'arabinose du commerce ont donné des écarts d'un septième, toujours en moins. Nous n'insisterons pas, aucune méthode ne permettant de doser rigoureusement les pentoses et les pentosanes. On sait que les hexoses et leurs anhydrides fournissent d'ailleurs des traces de furfurol.

Cependant le problème est si intéressant que les données fournies par les essais précédents n'en conservent pas moins une valeur réelle, au moins comparativement. Mais en raison du peu d'exactitude des formules, on pourrait simplifier les calculs, en admettant que, dans les opérations conduites comme ci-dessus, 10 parties d'hydrazone représentent environ 13 à 14 parties de pentose; ou 12,5 parties de pentosane.

En définitive, voici les chiffres obtenus dans nos expériences.

Les Tableaux suivants résument les résultats des analyses.

1. — Petits grains, non développés, séchés spontanément et noircis (peau et pépins réunis); constitués en majeure partie par de petits pépins :

Matière insoluble dans l'eau	66,7
Matière soluble	33,3

I. La matière soluble renfermait :

	Pour 100 parties d'extrait sec.	
Glucose	16,8	5,6
Principes non réducteurs, transformables en glucose par les acides	3,6	1,2
Acide (estimé en acide tartrique)	28,8	9,6
Cendres (moins CO^2 et SiO^2)	9,6	3,2
	58,8	19,6
Matières non déterminées	41,1	13,7
		33,3

Les cendres de l'extrait (partie minérale) :

	Pour 100 parties d'extrait sec.
K^2O	1,74
CaO	0,46
SO^3	0,48
P^2O^5	0,47
	3,15

(Plus CO^2, SiO^2 .... 1,5 à 2,0 environ).

II. La matière insoluble, traitée comme il a été dit et constituée en majeure partie par les pépins encore très petits, a fourni :

Dosage exécuté sur 7g,66.

Poids de l'hydrazone obtenu : 0,088.

Deuxième dosage, sur 6g,623.

Poids de l'hydrazone obtenu : 0,061.

D'où l'on déduit, pour 100 parties :

Pentoses (1)..	1,40	c'est-à-dire	Pentosanes..	1,23
» (2)..	1,37	»	» ..	1,21

III. La composition centésimale des grains, pris en bloc :

C = 53,03; H = 5,65; O = 36,98; Az = 2,92; Cendres: 1,90.

2. — Grains noircis restés sphériques.

I. On a séparé les pépins de la peau. On a trouvé pour la matière séchée à l'étuve :

Peau........................	25,56	58,46
Pépins......................	32,90	
Extrait soluble..............	41,54	
	100,00	

Il paraît inutile de donner la proportion d'eau dans la matière primitive, qui avait été séchée à l'air libre.

II. La matière soluble contenait :

	Pour 100 parties.	
Glucose....................	69,3	28,76
Principes non réducteurs transformés en glucose..........	2,7	1,12
Acide (estimé en acide tartrique)..................	8,0	3,28
Cendres (moins CO^2 et SiO^2).	3,7	1,52
	83,7	34,68
Matières non déterminées....	16,3	6,86
	100,0	41,54

La cendre de l'extrait (partie minérale) contenait, pour 100 parties d'extrait sec :

K^2O	1,08
CaO	0,06
SO^3	0,17
P^2O^5	0,22
	1,53

III. Les peaux lavées, puis séchées, traitées comme il a été dit, ont fourni, en opérant sur $7^g,997$ (sec) :

Hydrazone........................... 0,293

Ce qui répondrait, pour 100 parties de peau, à

Pentose.............................. 4,25

c'est-à-dire :

Pentosane........................... 3,77

Les pépins ont fourni, sur $6^g,324$:

Hydrazone........................... 0,729

d'où :

Pentose... 13,2 ou Pentosane... 11,6

IV. D'une part, les pépins isolés et séchés renfermaient, sur 100 parties :

C = 52,86; H = 6,00; O = 36,72; Az = 1,57; Cendres = 2,85.

D'autre part, la peau a fourni :

C = 52,30; H = 6,34; O = 36,16; Az = 2,92; Cendres = 2,28.

3. — Grains présentant un commencement de développement qui s'est arrêté.

I. Matières séparées, puis séchées à l'étuve :

Peau	25,42	57,97
Pépins	32,55	
Extrait soluble	42,03	
	100,00	

II. Matières solubles :

	Pour 100 parties.	
Glucose	68,74	28,88
Principes non réducteurs transformables en glucose	nuls	nuls
Acide (estimé en acide tartrique)	7,93	3,33
Cendres (moins CO^2 et SiO^2) / Matières non déterminées	23,53	9,80
	100,00	42,03

La cendre de l'extrait (matière minérale) contenait, pour 100 parties d'extrait sec :

K^2O	6,07
CaO	0,25
SO^3	0,61
P^2O^5	0,81
	7,74

Plus CO^2 et SiO^2.

III. Les peaux lavées, séchées, etc., ont fourni :

En opérant avec $5^g,257$ (sec) :

Hydrazone 0,204

En opérant avec $5^g,218$:

Hydrazone 0,198

D'où l'on déduit, pour 100 parties de peau :

Pentose... 4,42 ou Pentosane... 3,89

Les pépins ont fourni :

$11^{gr},361$ (sec) : Hydrazone 1,259

d'où :

Pentose...... 12,60 ou Pentosane...... 11,1

IV. D'une part, les pépins isolés et séchés renfermaient, sur 100 parties :

$C = 52,71$; $H = 5,86$; $O = 37,45$; $Az = 1,65$; Cendres $= 2,35$.

D'autre part, la peau a fourni :

C = 51,21 H = 5,91; O = 37,09; Az = 2,89; Cendres = 2,90.

4. — Grains plus développés, bruns.

I. Matières séparées, puis séchées à l'étuve :

Peau	18,50	53,03
Pépins	34,53	
Extrait soluble		46,97

II. Matière soluble.

	Pour 100 parties d'extrait sec.	Pour 46,97.
Glucose	71,6	33,6
Principes non réducteurs transformables en glucose	2,0	0,9
Acide (estimé en acide tartrique)	14,1	6,6
Cendres (moins CO^2 et SiO^2)	3,6	1,7 / 4,2
	91,3	47,0
Matières non déterminées	8,7	

La cendre de l'extrait contenait pour 100 parties d'extrait sec :

K^2O	2,99
CaO	0,21
SO^3	0,16
P^2O^5	0,28
	3,64

III. Peaux lavées et séchées.

En opérant sur $8^g,663$:

Hydrazone 0,262

D'où, pour 100 parties de peau :

Pentose... 3,50 ou Pentosane.. 3,10

Les pépins ont fourni, pour $9^g,216$ (secs) :

Hydrazone 1,106

d'où :

Pentose... 13,60 ou Pentosane.. 11,0

IV. Composition des pépins secs, en centièmes :

C = 52,04 ; H = 5,78 ; O = 38,03 ; Az = 1,65 ; Cendres = 2,50.

Composition de la peau :

C = 51,45 ; H = 6,40 ; O = 37,09 ; Az = 3,13 ; Cendres = 1,93.

5. — GRAINS BIEN DÉVELOPPÉS, TACHÉS PARTIELLEMENT.

I. On a séparé : 1° Les pépins ;

2° Le jus, exprimé puis filtré ;

3° La pulpe exprimée, restée en suspension dans le jus, mais retenue par le filtre ;

4° La peau présentant un aspect normal ;

5° La portion de peau brunie.

Voici les poids relatifs de ces différents produits, séchés à 110° :

Pépins	20,91		56,63
Peau normale	10,54	35,72	
Peau brunie	6,48		
Pulpe	18,70		
Jus	43,37		43,37 (sec).

II. Jus.

Glucose sur 1 litre	198g,3
Sucre non réducteur	nul
Titre acide (en acide tartrique)	6,0

Soit pour 100 parties liquides environ, en admettant une densité voisine de 1,083 :

Glucose	18,1
Acide tartrique	0,55

Analyse des cendres.	Pour 100 sec.	Pour 43,37 sec.
K^2O	1,06	0,46
CaO	0,07	0,03
SO^3	0,09	0,04
P^2O^5	0,04	0,02
	1,26	0,55

III. Peaux lavées et séchées.

Peau brunie, 5g,457 :

Hydrazone 0,2055

d'où :

Pentose... 4,40 ou Pentosane... 3,90

Peau normale, 5g,596 :

Hydrazone 0,256
Pentose... 5,32 ou Pentosane.. 4,70

Pépins, sur 8g,966 :

Hydrazone 1,077

Sur 6g,382 :

Hydrazone 0,848

d'où :

Pentose. 13,66 et 14,60 Moyenne. 14,23

ou :

Pentosane 12,5

IV. Pépins, composition centésimale :

C = 52,09; H = 5,93; O = 37,29; Az = 1,74; Cendres = 2,95.

Peau brunie :

C = 52,68; H = 6,12; O = 36,46; Az = 2,15; Cendres = 2,59.

Peau normale :

C = 51,86; H = 5,82; O = 37,02; Az = 2,41; Cendres = 2,89.

6. — Grains bien développés, normaux, sans tache.

I.

Pépins..............	17,55		41,67
Peau..............	15,48	24,12	
Pulpe..............	8,64		
Jus..............	58,33		
	100,00		

II. Jus.

		Pour 100 environ liquide.
Glucose pour 1 litre..............	193,6	17,8
Sucres non réducteurs ou analogues.	7,0	0,65
Titre acide (en acide tartrique)...	5,24	0,48

Cendres :

Rapports :	K^2O........................	0,73
»	CaO........................	0,04
»	SO^3........................	0,07
»	P^3O^5........................	0,05
		0,91

III. Peaux lavées et séchées, $4^g,632$ ont fourni :

Hydrazone 0,223

d'où :

Pentose... 5,60 ou Pentosane... 4,93

Pépins, pour 10,009 :

Hydrazone........................... 1,350

d'où :

Pentose... 15,32 ou Pentosane... 13,5

IV. Pépins, composition centésimale :

C = 52,44 ; H = 5,94 ; O = 37,43 ; Az = 1,69 ; Cendres = 2,50.

Peau :

C = 51,61 ; H = 5,77 ; O = 37,51 ; Az = 2,53 ; Cendres = 2,58.

CONCLUSIONS.

Le fait fondamental qui résulte des observations et des analyses est le suivant : l'insolation excessive (coup de soleil) a produit sur les grains de raisins un arrêt de développement, arrêt dont les échantillons analysés mani-

festent les différents degrés. Rappelons d'ailleurs que tous ces échantillons représentent des grains de raisins formés à la même époque, par l'effet d'une même floraison, sur des ceps de même âge et dont l'état de végétation était à peu près le même. Ils sont alignés en espalier le long d'un même mur blanc, dans des conditions d'exposition et de culture aussi semblables que possible.

La récolte a eu lieu au mois de septembre, le même jour pour tous, c'est-à-dire qu'elle répondait à une même durée d'évolution.

Dans ces conditions, les différences résultent surtout de l'inégale influence exercée par l'action du soleil, action qui s'est exercée sur tous le même jour, par suite d'un même excès exagéré de chaleur et de lumière : les différences obtenues résultent surtout de l'inégalité de vitalité, c'est-à-dire d'état physiologique des grains de raisin, au moment où cette action a eu lieu.

Les grains sont restés d'autant plus petits qu'ils ont été noircis et attaqués plus profondément. C'est surtout dans les rapports de poids entre les divers composants organiques et chimiques du grain que les différences, résultant de l'arrêt plus ou moins complet de développement, apparaissent :

1° Dans le n° 1, grains très petits, on a dosé en bloc, d'une part, le pépin et la peau, ne réussissant pas à les séparer ; d'autre part, les principes solubles (extrait). Le rapport était celui de 66,7 (matières insolubles) à 33,3, c'est-à-dire de 2 à 1 (extrait soluble).

Dans le n° 2, on a poussé plus loin la séparation des composants :

Pépins	32,9
Peau	25,6
En tout	58,5
Extrait soluble	41,5

Dans le n° 3 :

Pépins	32,6
Peau	25,4
Extrait soluble	42,0

chiffres qui diffèrent peu des précédents.

Dans le n° 4, un peu plus développé :

Pépins	34,5
Peau	18,5
Extrait soluble	47,0

Dans le n° 5, seulement taché partiellement :

Pépins	20,9
Peau, etc	35,7
Extrait	43,4

Le poids relatif de la peau l'emporte ici beaucoup sur celui du pépin.

Cette prépondérance s'accuse encore davantage dans le n° 6, qui représente des grains normaux, développés sans offrir aucun signe d'altération, même partielle; mais, de plus, la matière soluble s'est accrue considérablement :

Pépins	17,5
Peau, etc	24,1
Extrait	58,3

Ces divers effets répondent d'ailleurs aux progrès de la fructification, suspendue plus ou moins complètement dans les premiers échantillons.

Comparons maintenant la composition des principes insolubles à celle des principes solubles, en commençant par les matières insolubles. Ici, nous nous attacherons surtout à comparer le pépin à la peau, au point de vue de la composition élémentaire.

2° Le carbone oscille entre 53 et 51 centièmes, le pépin étant dans presque tous les cas un peu plus riche en ces éléments de 0,5 à 1,6 centième. Il n'y a d'exception que

pour le n° 5, le seul avec lequel on ait réussi à séparer la peau en portion saine et portion brunie : cette dernière l'emporte un peu en carbone.

3° Dans presque tous les cas, la peau renferme un peu plus d'hydrogène que le pépin, l'écart étant faible d'ailleurs, et le chiffre voisin de 6 centièmes, pour 37 à 38 centièmes d'oxygène. De là résulte le rapport atomique moyen $H^{2,5}O$, supérieur à celui des hydrates de carbone.

4° Mais il convient de tenir compte à cet égard de la dose d'azote existant dans tous ces produits. Or, dans tous les échantillons, l'azote des peaux surpasse notablement celui des pépins :

	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6 (normal).
Pépins.....	1,57	1,65	1,65	1,74	1,69
Peaux......	2,92	2,89	3,13	2,15 brune. / 2,41 normale.	2,53

La proportion des matières azotées est donc plus forte dans les peaux que dans les pépins. Elle semble un peu diminuée dans les peaux des grains les plus développés (n°s 5 et 6). Dans le cas unique où l'on a pu comparer la peau brunie à la peau normale, la première était moins azotée. Il paraît donc que le développement du grain répond à une formation plus abondante de matière azotée.

Je n'ose préciser davantage, les principes immédiats qui entrent dans la constitution de ces matières insolubles n'étant pas suffisamment connus. S'il était permis de les assimiler aux albuminoïdes, ils formeraient de 15 à 20 centièmes du poids de la peau, pour 11 centièmes du poids du pépin.

5° L'excès d'hydrogène résultant de l'existence de ces composés azotés, envisagés comme amides, c'est-à-dire dérivés de l'ammoniaque, s'élevait vers 0,8 centième; ce qui ramènerait le rapport de l'hydrogène vers $H^{2,1}O$.

6° Si nous examinons enfin la dose des cendres, nous

voyons qu'elle varie entre 1,9 et 2,9; sans donner lieu à aucun rapprochement intéressant.

7° La connaissance exacte des principes immédiats contenus dans les matières insolubles aurait beaucoup d'importance. Je viens de signaler à cet égard les rapprochements auxquels donnent lieu les dosages d'azote, la peau étant plus riche en azote que les pépins. Mais aucune différence certaine n'ayant été reconnue entre les proportions relatives de l'azote dans les grains inégalement développés, la dose totale varie dès lors en raison directe du poids absolu, c'est-à-dire du degré du développement.

8° Cependant on a cherché à déterminer spécialement la dose des pentosanes, c'est-à-dire celle des hydrates de carbone renfermant cinq atomes de cet élément; par opposition aux celluloses et analogues, qui en contiennent six atomes. Or, d'après les chiffres observés, la dose des pentosanes s'accroît dans la matière insoluble, à mesure que le développement est plus avancé. C'est ce que montrent les chiffres suivants :

Nos.	Pépins.		Peau.
1.........	ensemble		1,22
2.........	11,6		3,77
3.........	11,1		3,89
4.........	11,0		3,10
5.........	12,5	brune	3,90
		normale	4,70
6.........	13,5		4,93

L'écart est surtout considérable pour le n° 1, où l'arrêt de développement est complet ; mais il est sensible pour les numéros suivants, aussi bien dans les pépins que dans les peaux. On le constate spécialement dans le n° 5, entre les portions de peau brunie et les portions normales.

Remarquons aussi que les pentosanes sont beaucoup plus abondantes dans les pépins que dans les peaux, la proportion étant environ celle de 3 à 1.

9° Passons à l'examen des matières solubles, c'est-à-

dire du jus. Le rapport entre le poids de ces matières et celui des matières insolubles est le plus faible dans le n° 1 (arrêt de développement complet); il demeure presque le même dans les n°s 2, 3, 4, 5, tous attaqués, quoique inégalement développés. Mais le poids des matières solubles l'emporte doublement dans le n° 6, à développement normal.

Les proportions relatives des composés solubles qui ont été dosés étaient les suivantes, sur 100 parties d'extrait :

N°s.	Glucose.	Matières transformables en glucose.	Acide.	Cendres.
1.....	16,8	3,8	28,8	9,6
2.....	69,3	2,7	8,0	3,7
3.....	68,7	à peu près nulle	7,9	2
4.....	71,6	2,0	14,1	3,6

Dans les n°s 5 et 6 le poids absolu de l'extrait n'a pas été déterminé, mais seulement les rapports suivants rapportés à un litre de jus :

N°s.	Glucose.	Acide.
5...............	198,3	6,0
6....	193,6	5,2

On voit par là que dans les grains non développés l'acide et les cendres dominent par rapport au glucose. A la fin le glucose s'est formé en dose relative très supérieure à l'acide. Le poids relatif des cendres a également diminué de plus en plus, par suite du développement prépondérant de la matière organique.

L'analyse des cendres de l'extrait, plus abondantes dans les grains à développement arrêté que dans les autres, indique dans tous les cas la prépondérance de la potasse sur les autres composés minéraux. Cette prépondérance s'accuse davantage par le fait du développement du grain; car dans le n° 1 la potasse forme plus de la moitié du poids

des composés dosés. La chaux, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique forment chacun près du quart du poids de la potasse et du sixième de la somme de cet ordre de composés; tandis que dans le n° 2 la potasse forme les deux tiers, dans les n°s 3, 4, 5, 6, la potasse forme près des quatre cinquièmes du poids total, etc.

Tels sont les résultats qui ressortent des analyses précédentes et qui précisent la notion générale d'un arrêt de développement.

ESSAIS SUR QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES DÉTERMINÉES PAR LE RADIUM;

PAR M. BERTHELOT.

On connaît les remarquables effets déterminés par les radiations spéciales du radium; c'est un domaine tout nouveau ouvert à la Science par M. Curie, domaine connexe avec les découvertes de M. Becquerel. Il a bien voulu me confier un échantillon de ses précieux produits et j'ai fait quelques essais pour comparer certaines des réactions chimiques spécifiques, déterminées par la lumière et par l'effluve électrique, à celles que le radium est susceptible de provoquer. Ces expériences sont pénibles, en raison des faibles quantités de chlorure mis en œuvre (0^g,145 renfermant environ 0^g,02 de chlorure de radium, dans les essais actuels), de la nécessité d'opérer à travers des enveloppes de verre, qui absorbent une partie des radiations, peut-être la plus efficace dans certains cas; enfin de la durée exigée par l'accomplissement des phénomènes.

Le produit remis par M. Curie était enfermé dans un petit tube en verre scellé à la lampe. Pour obtenir des résultats plus nets, j'ai cru devoir placer ce petit tube dans un tube concentrique, fort mince d'ailleurs et à peu près tangent au précédent. Le système a été alors, suivant les

cas : tantôt immergé dans un tube à essai, au centre des matières liquides ou pulvérulentes que je me proposais d'influencer à travers la double épaisseur de verre mise en contact; tantôt simplement juxtaposé à un tube de ce genre : ce qui constituait trois épaisseurs de verre interposées.

J'aurais préféré opérer plus directement; mais j'ai craint de compliquer les phénomènes chimiques.

J'ai opéré dans une armoire close, complètement obscure. A une certaine distance, c'est-à-dire à quelques décimètres, dans la même armoire, j'ai placé chaque fois un système tout pareil, renfermant la même substance impressionnable, mais sans radium, afin de servir de témoin.

Voici les essais que j'ai exécutés, depuis le 12 juillet 1901 jusqu'à la présente date (25 octobre).

I. *Anhydride iodique* dans l'obscurité, I^2O^5. — L'anhydride iodique, en poudre, actionné à une température voisine de 23°, par le tube de radium central, au bout de trois jours n'est pas encore modifié d'une façon appréciable. Au bout de neuf jours, il commence à se teinter de violet. Au bout de quinze jours, la vapeur d'iode est bien plus manifeste et sa dose a augmenté, lentement d'ailleurs, pendant les deux semaines suivantes.

Le tube témoin (obscurité) est demeuré parfaitement blanc.

Je rappellerai mes essais antérieurs [1], d'après lesquels la lumière décompose l'anhydride iodique en iode et oxygène. On voit que le radium a produit le même effet dans l'obscurité.

J'avais choisi à dessein cette réaction, comme endothermique :

I^2O^5 solide $= I^2 + O^5$, absorbe : I^2 solide..... $-48^{Cal},0$
I^2 gazeux.... $-61^{Cal},6$

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XV, 1898, p. 340.

On peut se demander si les radiations qui ont produit de tels effets avaient un caractère différent de celles émises par le composé du radium, envisagé comme un corps rendu simplement phosphorescent par ses propres énergies et devenu par là lumineux dans l'obscurité; ce qui revient à interposer un mécanisme intermédiaire, la réaction totale demeurant attribuable à l'influence du radium. Le renouvellement continu de la réaction, pendant un intervalle d'obscurité très prolongé, s'accorderait avec cette interprétation. On pourrait aussi concevoir que les radiations actives ne fussent pas attribuables à une semblable phosphorescence. La question est intéressante : elle est traitée dans le Mémoire qui suit. En fait, il y a là un emmagasinement incontestable d'énergie, dû à la présence du radium.

II. *Acide azotique monohydraté,* AzO^3H. — J'ai employé un échantillon d'acide pur et incolore, répondant exactement à cette composition, c'est-à-dire privé de tout excès d'eau. Cet échantillon avait été préparé et renfermé avec soin en tube scellé, il y a trois ans, lors de mes expériences de 1898 sur l'action de la lumière (¹) et conservé depuis cette époque dans une obscurité absolue. En fait, je l'ai retrouvé au bout de ce temps tout à fait blanc et incolore.

D'après mes essais antérieurs, l'action de la lumière n'est pas instantanée; mais il suffit d'exposer un tube de ce genre à la lumière solaire pendant deux heures, pour le colorer fortement en jaune, avec dégagement de vapeur nitreuse et d'oxygène libre (*voir* le Mémoire cité, p. 334).

J'ai juxtaposé avec le tube à radium le tube à acide azotique précédent; en opérant, bien entendu, dans l'obscurité. Au bout de deux jours, il avait commencé à jaunir et cette action s'est accentuée les trois jours suivants.

Cette réaction est, on le voit, commune à la lumière et au radium.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XV, p. 325.

C'est encore là une réaction endothermique, ainsi que je l'ai expliqué précédemment (Mémoire cité, p. 330).

III. Voici maintenant deux réactions que la lumière est susceptible de produire et qui n'ont pas eu lieu dans mes essais sur le radium :

On sait qu'une dissolution de soufre octaédrique dans le sulfure de carbone, exposée à la lumière, ne tarde guère à déposer du soufre insoluble, en vertu d'une réaction exothermique, et qui l'est faiblement d'ailleurs. Avec le tube à radium immergé sous la dissolution dans l'obscurité, il n'y a pas eu d'effet, en vingt-quatre heures du moins.

IV. L'acétylène gazeux est très sensible à l'action de l'effluve électrique, en donnant lieu à une polymérisation exothermique. Au contraire, il paraît insensible à l'action de la lumière solaire ordinaire, à la température ambiante. Or ce gaz n'a pas été modifié davantage, en quelques jours, par le radium renfermé dans un tube scellé.

V. C'est un fait bien connu que la lumière détermine l'oxydation lente de l'acide oxalique dissous par l'oxygène libre, réaction exothermique :

$$C^2H^2O^4 \text{ solide} + O = 2\,CO^2 + H^2O \text{ liquide} \ldots\ldots\ldots \quad +60^{Cal},0$$
$$C^2H^2O^4 \text{ dissous} + O = 2\,CO^2 \text{ dissous} + H^2O^2 \text{ liq} \ldots\ldots \quad +68^{Cal},9$$

La lumière joue ici le rôle de déterminant, sans fournir l'énergie consommée.

Le 7 août 1901, j'ai pris une dissolution titrée

$$C^2H^2O^4 = 20^l.$$

1° 2^{cm^3} exactement mesurés ont été soumis à l'action du radium au sein d'un tube à essai contenant de l'air, dans l'obscurité;

2° 2^{cm^3} ont été conservés dans un tube pareil, placé à quelques décimètres de distance, dans l'obscurité;

3° 2^{cm^3} ont été conservés dans un tube pareil, à la lumière diffuse, sur la table de mon cabinet de travail;

4° La même dissolution (75^{cm^3}), enfermée dans un flacon bien bouché, à peu près complètement rempli, c'est-à-dire ne contenant pour ainsi dire pas d'oxygène libre, a été conservée sur la même table, à la lumière diffuse.

Le 22 octobre 1901, c'est-à-dire deux mois et demi plus tard, j'ai titré exactement les liqueurs précédentes, en opérant pour les trois premières dans les tubes mêmes, sans aucun transvasement. Au début, ce titre répondait exactement à 40 divisions d'alcali pur, pour 2^{cm^3}.

A la fin, j'ai trouvé :

1° Titre : 40 divisions;

2° Titre : 40 divisions;

3° Titre : 36 divisions;

4° On a prélevé 2^{cm^3} dans le flacon bouché et rempli. Titre : 40 divisions.

D'après ces résultats, l'oxygène de l'air n'a exercé aucune action sur l'acide oxalique dans l'obscurité, même quand ces corps étaient soumis à l'influence du radium. Au contraire, l'oxygène a oxydé l'acide oxalique sous l'influence de la lumière diffuse. La lumière employée seule laissait d'ailleurs inaltéré l'acide oxalique soustrait à l'action de l'oxygène, dans les conditions de mes essais.

Il est possible que cette inactivité apparente soit attribuable à quelque absorption, opérée par la double et triple épaisseur de verre, qui séparait le radium des corps influencés dans mes essais; les radiations les plus pénétrantes étant seules transmises. Les radiations du radium sont probablement multiples, comme celles de la lumière, et celles qui déterminent certaines actions pourraient être arrêtées par un corps, transparent d'ailleurs pour des radiations douées d'une activité différente. Il convient de faire toute réserve à cet égard, surtout d'après les faits relatés plus loin et concernant l'altération du verre.

Quoi qu'il en soit à cet égard, on voit que toute action provoquée par la lumière, ou par l'effluve électrique, fût-elle endothermique, n'est pas susceptible d'être développée

par les radiations du radium agissant à travers le verre. Cependant, je viens de montrer que celles-ci déterminent certaines réactions, même endothermiques, c'est-à-dire accompagnées par une consommation d'énergie, telles que la décomposition de l'acide azotique et celle de l'acide iodique.

Les radiations du radium, dans les deux réactions observées, ont la même efficacité que celles de la lumière solaire.

VI. Exposons une observation d'un caractère tout spécial, où l'influence du radium paraît s'exercer à la fois dans les deux sens thermiques opposés. Il s'agit de cette influence sur le verre. Dans mes observations, le tube mince qui sépare le petit tube scellé à radium des substances actionnées, de la dissolution d'acide oxalique par exemple, n'est pas demeuré intact : c'est-à-dire tout à fait transparent. Il a noirci, conformément à une observation déjà faite par d'autres personnes ; ce qui paraît dû à la réduction à l'état métallique du plomb contenu dans le verre ; réaction qui pourrait être, d'ailleurs, soit endothermique, soit exothermique, suivant le mode de décomposition des matériaux complexes constitutifs du verre.

Mais en même temps j'ai observé la coloration violette d'une portion du verre contigu aux régions noircies, coloration que M. Curie avait également observée. Cette coloration du verre ordinaire traduit en général la formation d'un composé oxygéné du manganèse. Je mets le tube qui a offert les deux réactions simultanées sous les yeux de l'Académie.

La formation d'un composé oxygéné du manganèse serait exothermique, si elle avait lieu aux dépens de l'oxygène de l'air, comme il arrive, ce semble, dans certains verres qui deviennent violets sous l'influence de la lumière. Mais le cas actuel est plus complexe, la suroxydation du manganèse pouvant être complémentaire de la réduction du plomb. On trouvera plus loin la solution de

cette question dans une expérience faite avec un tube exempt de plomb.

Dans le cas présent, il paraît s'agir d'un double phénomène, accompli simultanément sous l'influence du radium, savoir : la réduction du plomb, endothermique, et la suroxydation du manganèse, exothermique.

Ces deux phénomènes pourraient résulter des actions concomitantes de deux ordres de radiations ; à moins que l'on ne veuille admettre ici une électrolyse véritable, une ionisation, accomplie dans l'épaisseur du verre, sous l'influence des radiations du radium, et des actions secondaires, qui auraient accompagné cette électrolyse.

En tout cas, les observations présentes montrent qu'il convient de se méfier de l'absorption par le verre d'une portion des radiations du radium ; il faudrait opérer à découvert, en supposant que l'on puisse agir sans faire intervenir chimiquement dans les réactions le radium lui-même, ou ses composés. D'une façon plus générale, ces observations suggèrent tout un ensemble d'expériences méthodiques, destinées à comparer les actions de la lumière, celles de l'effluve électrique et celles du radium, tant comme déterminantes de transformations chimiques que comme sources de l'énergie consommée dans ces transformations.

ÉTUDES SUR LE RADIUM ;

Par M. BERTHELOT.

J'ai poursuivi mes essais chimiques sur le radium. Je me suis attaché à la décomposition de l'anhydride iodique, I^2O^5, aussi pur que possible, en raison du caractère endothermique de cette décomposition. J'ai examiné deux points, savoir : le rôle de la phosphorescence et l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu par l'intervention

du nouvel élément. Mes essais ont été exécutés dans une enceinte mise à l'abri de toute introduction de lumière extérieure, aussi complètement que possible.

J'ai opéré successivement à une température voisine de 10° et à une température de 100°; toujours sous une pression très voisine de la pression atmosphérique et en prolongeant les actions pendant un temps plus ou moins long. Chaque fois, trois essais comparatifs ont été faits avec l'acide iodique anhydre, dans des conditions et avec des dispositions aussi semblables que possible, savoir : une expérience à blanc; une expérience en présence d'un tube contenant du radium et susceptible d'agir par sa phosphorescence; enfin, une expérience en présence du même tube entouré de papier noir, afin d'intercepter toute influence attribuable à l'éclairage intérieur de l'enceinte, résultant de la phosphorescence.

J'ai mis en œuvre, je le répète, un poids de matière active égal à $0^g,145$, renfermant environ, d'après M. Curie, un huitième de son poids de chlorure de radium, soit un peu moins de 2 centigrammes; le surplus étant du chlorure de baryum. Cette matière était renfermée dans un très petit tube de verre scellé, verre plombeux dans la première série, verre exempt de plomb dans la seconde; le tube étant entouré d'un tube mince un peu plus large, lequel était environné d'anhydride iodique blanc (4 à 5 grammes).

Les trois tubes disposés horizontalement, ce système était placé dans une enceinte noire, où ne pénétrait aucune lumière extérieure. A travers le tube enveloppant, c'est-à-dire au sein de l'anhydride iodique, circulait lentement un courant d'air absolument sec, qui s'échappait, par la pointe effilée du tube, à travers une couche d'amiante (préalablement calcinée), et arrivait dans deux barboteurs consécutifs, à circulation contrariée, renfermant l'un 20 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'argent au millième, l'autre un volume égal d'une solution

étendue de potasse pure. Ces barboteurs étaient destinés à recueillir tant l'iode devenu libre que l'acide iodique volatilisé.

I. Dans les premiers essais, faits à la température ordinaire, l'air traversait l'appareil à raison de $0^l,6$ à $0^l,7$ par heure, circulation assez lente pour assurer l'absorption des vapeurs d'iode et d'anhydride iodique. On a poursuivi l'expérience pendant sept jours, 110^l à 120^l d'air ayant passé en tout chaque fois. Cette durée était nécessaire, d'après mes expériences précédentes, pour que l'anhydrique iodique donnât des signes bien visibles de décomposition.

En fait, on a réalisé deux essais : l'un fait à blanc, c'est-à-dire sans radium, l'autre avec un tube à radium entouré de papier noir enroulé autour, et placé dans un tube un peu plus large, immergé lui-même au sein de l'anhydride iodique. Ce dernier corps, comparé avec son échantillon initial, n'a pas été coloré, c'est-à-dire décomposé. Le tube consécutif à azotate d'argent n'a fourni aucun précipité visible.

D'autre part, on a recueilli la potasse du tube barboteur et on l'a acidulée par l'acide azotique étendu; on y a ajouté l'azotate d'argent de l'autre tube barboteur, puis on a mélangé avec le tout une petite quantité d'acide sulfureux dissous, de façon à réduire l'acide iodique, s'il en existait dans les liqueurs, et à en précipiter l'iode, sous la forme d'iodure d'argent : ce qui n'a pas eu lieu.

Au contraire, le troisième essai, fait avec un tube à radium non entouré de papier noir, a donné lieu à une teinte violacée faible, mais très nette, de l'anhydride iodique : résultat conforme à celui de mes essais précédents, mais plus précis, s'il se peut. Cependant l'iode, qui se trouvait ainsi disséminé et adhérent au sein de l'anhydride iodique, n'avait pas été entraîné dans les liqueurs consécutives (azotate d'argent, puis potasse) en proportion suffisante pour fournir un précipité d'iodure d'argent

pondérable; le précipité était pourtant bien visible au fond des vases.

J'ajouterai que le tube à radium n'avait pas varié d'un tiers de milligramme, dans le cours des essais précédents. Mais il avait noirci, à la façon ordinaire des verres plombeux.

Un fait essentiel se trouve constaté par ces observations, à savoir que la décomposition de l'anhydride iodique n'est devenue manifeste que sous l'influence du radium, exercée sans l'intermédiaire du papier noir, c'est-à-dire dans des conditions où la phosphorescence du mélange se manifeste. Les radiations qui produisent cette phosphorescence, par suite d'une double transformation d'énergie, ont donc joué dans l'essai actuel un rôle caractéristique.

II. Trois autres essais comparatifs, dirigés de la même façon, ont été exécutés à 100°, au sein d'une enceinte maintenue à une température constante par un courant de vapeur d'eau. Le chlorure radioactif avait été transvasé du petit tube qui le contenait dans un autre tube semblable, mais exempt de plomb, puis clos à la lampe; le transvasement ayant eu lieu d'ailleurs dans l'espace de quelques secondes. J'ai vérifié qu'elle avait conservé sa phosphorescence à 10°, et de même à la température de 100°.

Si j'ai cru utile d'opérer à 100°, ce n'était pas dans l'intention d'accroître la radioactivité, laquelle ne change pas, d'après M. Becquerel, entre — 200° et 100°; mais dans la pensée que l'anhydride iodique deviendrait peut-être plus altérable, en élevant davantage la température; la vitesse des réactions croissant en général, d'après mes propres études, comme une fonction exponentielle de la température. Ainsi, par exemple, la vitesse de l'éthérification devient 425 fois plus considérable lorsqu'on passe de 8° à 100° [1].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. LXVI, 1862, p. 116.

J'ai maintenu l'anhydride iodique en présence de la matière radioactive à 100° pendant trois heures ; le courant d'air destiné à entraîner les produits volatils étant à peu près deux fois plus rapide que dans les expériences faites vers 10°.

Dans ces conditions, l'anhydride iodique éprouve une sublimation visible, extrêmement faible d'ailleurs; car le précipité final d'iodure d'argent n'est pas pondérable. L'anhydride iodique demeure incolore à la fin de l'essai, aussi bien dans le tube chaud contenu dans l'enceinte que dans son effilure extérieure refroidie, où se condensent des traces visibles presque impondérables de cristaux,

Et dans les traces de précipité, d'un blanc pur, formé directement dans l'azotate d'argent.

Il semble donc que l'anhydride iodique n'ait pas éprouvé de décomposition appréciable, même par son changement de teinte.

Entre les durées de cette expérience et de celle qui a été faite vers 10°, le rapport est celui de $\frac{168}{3} = 56$. Ce chiffre, comparé au nombre 425 rappelé plus haut, montre que la variation dans la décomposition de l'anhydride iodique, apportée par une élévation de température, si elle existe, serait incomparablement moindre que pour l'éthérification : contraste d'autant plus marqué que l'éthérification est une action réversible, c'est-à-dire ralentie par l'opposition de la réaction inverse; tandis que, d'après les faits connus, la décomposition de l'anhydride iodique par le radium ne paraît pas réversible.

L'expérience faite à 100° a permis de comparer un autre ordre de phénomènes. En effet, les six heures de réaction exécutées sur le tube (non plombeux), qui contenait le mélange radioactif, ont suffi pour colorer ce tube d'une nuance violette, c'est-à-dire pour suroxyder le manganèse qu'il contenait. A la vérité, cette réaction s'est

exercée dans l'épaisseur même du verre, c'est-à-dire dans des conditions bien plus favorables que la décomposition de l'anhydride iodique, à laquelle concourent seulement les radiations qui ont traversé le verre. S'il était permis cependant de comparer les deux réactions, malgré la diversité des circonstances, on pourrait observer que la réaction la plus facile est ici la réaction d'oxydation, comme on aurait pu le prévoir; c'est-à-dire la réaction exothermique, celle que produit le travail des énergies chimiques mises en jeu dans le système formé par le verre et l'air, le radium jouant seulement le rôle de déterminant de l'action réelle attribuable à l'oxygène atmosphérique; tandis que c'est l'énergie propre fournie par le radium qui concourt à décomposer l'anhydride iodique en ses éléments, c'est-à-dire à la réaction endothermique. Ceci est conforme aux lois générales de la Thermochimie.

Pour terminer, rappelons quelle est la grandeur de l'énergie développée par les radiations du radium, d'après les expériences de M. Curie et de M. Becquerel. Suivant le dernier savant (1), l'énergie rayonnée par une couche de matière radioactive analogue, de 2^{mm} d'épaisseur sur 1^{cm^2} de surface, vaut 5 unités C.G.S. d'énergie par seconde; tandis que 10^7 unités absolues de ce genre valent 0,2394 gramme-calorie.

Si l'on rapporte ces nombres à la nature, à la surface et à l'épaisseur de matière mise en jeu dans mes expériences, ainsi qu'à la durée de sept jours, un calcul facile indique que la dose d'iode mise en liberté, par la décomposition endothermique de l'anhydride iodique, s'élevait au plus à $\frac{1}{200}$ de milligramme. Sans attacher à ces chiffres une signification rigoureuse, je me bornerai à dire que cette valeur répond à l'ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse, des phénomènes que j'ai observés. Pour dépasser ces limites, il faudrait opérer sur des poids de radium considérables.

(1) *Rapport présenté au Congrès international de Physique de* 1900, t. III, p. 73.

ANALYSE DE QUELQUES OBJETS MÉTALLIQUES ANTIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Ces objets proviennent des collections du Louvre, et particulièrement de statuettes hiératiques. Ces statuettes, ayant été forées à la base, afin d'en permettre la fixation sur un pied, ont fourni une certaine quantité de poudre, que M. Heuzey m'a prié d'analyser.

I. *Statuette représentant une femme qui soutient avec ses deux bras une corbeille posée sur sa tête.* — La femme, haute de 20^{cm} environ, est debout, nue jusqu'à la ceinture; mais la partie inférieure de son corps est revêtue d'une sorte de jupe, couverte d'inscriptions.

Il n'y a pas de jambes, le corps se terminant en pointe. Cette figurine a été un type courant depuis le temps de Goudéah jusqu'à celui du roi Rim-Sin, pendant une période d'une vingtaine de siècles.

Les figurines de ce genre jouaient le rôle d'amulettes, que l'on enterrait dans les fondations des édifices. La statuette présente est datée de Bour-Sin, roi chaldéen de la ville d'Our, vers le XXVIe siècle avant notre ère.

Elle est d'une couleur rouge de cuivre; elle présente sur toutes les parties du corps une double patine : l'une, superficielle, verdâtre, enlevée par places; l'autre, plus profonde et plus uniforme, rougeâtre.

On a fait plusieurs analyses du métal (trois dosages distincts, sur des poids voisins de $0^{g},25$ environ).

La première a porté sur une poudre extraite à 35^{mm} de profondeur, dans l'axe vertical. Cette poudre présentait l'apparence d'un métal blanc rougeâtre. Elle contenait, sur 100 parties :

Cu	76,0
Pb	18,1
	94,1
Soufre notable, fer, oxygène, etc...	5,9

Ni étain, ni zinc, ni arsenic, ni antimoine.

Cette composition m'ayant surpris, j'ai fait détacher de la queue de la statuette un fragment compact, nettement rouge, qui a été soumis à une analyse spéciale (deux dosages : l'un sur $0^g,2154$; l'autre sur $0^g,1879$). Le cuivre a été dosé sous forme d'oxyde; le plomb sous forme de sulfate ; le soufre à l'état de sulfate de baryum. On a obtenu sur 100 parties :

Cu	77,4
Pb	17,0
S	2,3
	96,7

Un peu de fer, pas d'étain, de zinc, d'antimoine, ou d'arsenic.

Cette analyse confirme la première ; sauf un léger excès de plomb à l'intérieur, attribuable à un commencement de liquation.

La patine renfermait du carbonate de cuivre, du plomb et du fer oxydés.

Ainsi la statuette actuelle est constituée principalement par un alliage d'une partie de plomb avec un peu plus de quatre parties de cuivre et une dose de soufre notable, provenant sans doute du minerai qui a servi à fabriquer ces métaux.

Cette composition contraste avec celle des statuettes anciennes de Goudéah et de Our-Nina, constituées par du cuivre presque pur. Elle ne diffère pas moins de celle de la statuette de l'époque du roi Rim-Sin, datée celle-ci de 2200 avant notre ère (1), également formée de cuivre à peu près pur.

Cette circonstance m'ayant inspiré quelques doutes, j'ai

(1) Cette analyse a été publiée dans le numéro de janvier 1902 des *Annales de Chimie et de Physique* avec une faute d'impression étrange, le mot *patine oxydée* ayant été remplacé par *potasse oxydée*, p. 65; aucun chimiste n'a dû s'y méprendre.

cru devoir faire répéter l'analyse du dernier métal sur un échantillon de poudre, extrait du centre de la statue et ne renfermant par conséquent aucune patine. Voici les résultats obtenus sur 0g,464 :

Cuivre	95,7
Fer	3,1
	98,8
Soufre et oxygène	1,2

Ni étain, ni plomb, ni zinc, ni antimoine, ou arsenic.

II. *Statuette babylonienne de date inconnue, haute de* 122mm. — Elle représente un prêtre barbu, ou une divinité, coiffé d'une tiare, tenant un animal sur sa poitrine. Métal rougeâtre, poudre mêlée de carbonate de chaux. Analyse exécutée sur 0g,284.

L'oxygène a été dosé sous forme d'eau, en chauffant la matière dans un courant d'hydrogène.

Pas de plomb, ni de zinc, d'antimoine, ou d'arsenic.

Cu	79,5
Sn	1,25
Fer	0,8
O	9,75
CO^3Ca	8,3
	99,6

Ce métal était fortement oxydé.

III. *Piédestal d'un petit taureau babylonien ayant l'apparence du bronze, avec incrustations d'argent.* — Le métal de la statue n'a pas pu être analysé; celui de son piédestal contenait :

Cu	82,4
Sn	11,9
Fer	4,1
	98,4
Oxygène et perte	1,6
	100,0

Pas de plomb, ni d'antimoine, de zinc ou d'arsenic.

Ce métal est un bronze ordinaire, avec une dose sensible de fer.

On voit que la composition de ces alliages, sous une même apparence de métal rouge, offre une grande diversité, dès qu'on arrive au-dessous de l'an 3000 avant notre ère. J'ai fait déjà la même remarque pour les métaux égyptiens.

Cette diversité résultait en partie de la nature du minerai; mais les additions de plomb et d'étain sont intentionnelles.

IV. *Cachet hétéen, formé d'un métal blanc* (*Louvre*). — C'est de l'argent, avec des traces de cuivre et de fer.

SUR UN VASE ANTIQUE TROUVÉ A ABOU-ROACH;

PAR M. BERTHELOT.

Ce vase m'a été envoyé par le Directeur de l'Institut français d'Archéologie orientale du Caire. D'après les renseignements contenus dans la lettre qui l'accompagnait, il a été trouvé dans des fouilles pratiquées à Abou-Roach et provient des ruines de la chapelle funéraire de la pyramide du roi Didoufrî, qui vivait au début de la IVe dynastie; on l'a rencontré à un mètre de profondeur environ, dans une énorme fosse, creusée au sein de la roche et remplie par du sable mêlé d'un peu d'argile, provenant de la décomposition des constructions en briques crues, édifiées à peu de distance de là. La nécropole d'où cet objet provient est située sur un plateau élevé de 100^m environ au-dessus du niveau du Nil, et par conséquent complètement à l'abri des eaux d'infiltration. Son antiquité reculée et la nature de la matière dont il est formé en font un document particulièrement rare. En effet, les personnes qui l'ont découvert le regardaient

comme de nature métallique et constitué originairement par de l'argent, opinion que l'analyse chimique n'a point confirmée; mais elle a soulevé des problèmes de Céramique imprévus d'un caractère singulier. Aussi ai-je cru devoir en faire exécuter une analyse complète.

L'objet se présente sous la forme d'une coupe, en majeure partie conservée, quoique brisée d'un côté, de forme hémisphérique, analogue à un bol. Son diamètre à l'orifice est de 16^{cm}, sa profondeur de 6^{cm}, son épaisseur de 4^{mm} à 5^{mm}. Il est constitué par une matière grisâtre, pesante, schisteuse et feuilletée, dédoublée dans le fond en plusieurs couches épaisses, facile à réduire en poussière. Entre les feuillets gris, examinés à la loupe, on aperçoit une matière blanche interposée par places. La poussière, écrasée sous le pilon dans un mortier d'agate, ne laisse aucune trace métallique; broyée avec un peu de mercure, elle ne donne pas indice d'amalgamation : l'acide azotique n'en dégage pas à froid de vapeur nitreuse appréciable. D'après ces caractères, le vase, dans son état présent, ne paraît pas contenir de parties métalliques libres.

La patine renfermait du carbonate de chaux, un peu de sulfate, du chlorure, de la silice en abondance, pas de phosphate, ni de sulfure, mais du plomb, de la chaux, un peu de magnésie; ni cuivre, ni argent, ni étain, ni fer, ni autre métal notable. Voici l'analyse d'une portion de patine, séparée autant que possible de la masse :

Pb	22,20
Cl	5,86
O	0,40 }
CO^2	1,16 }
SiO^2	56,96
Al^2O^3	8,94
CO^3Ca; eau	4,48

Quelques fragments détachés du vase lui-même ont

sodium. Comme la matière n'a pu être fondue, d'après sa composition et d'après son aspect actuel, l'emploi de ces composés répond à la double notion de couverte et de matière agglomérante. On a soumis à la cuisson, le vase ayant été façonné comme une sorte de faïence; mais la couverte a été désagrégée durant le cours des siècles. Nous retrouvons ici l'indication de produits céramiques obtenus par une sorte de fritte, très différents des nôtres, et sans doute le souvenir des essais divers de fabrication tentés en ces temps reculés.

SUR LES ARSÉNIURES ALCALINO-TERREUX;

Par M. Paul LEBEAU.

La plupart des métaux sont susceptibles de s'unir directement à l'arsenic avec dégagement de chaleur. Malgré cette facilité de combinaison, le nombre des arséniures métalliques définis et cristallisés est encore fort limité. Leur préparation présente en effet un assez grand nombre de difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés en essayant d'appliquer les méthodes connues jusqu'à ce jour.

L'action directe de l'arsenic sur un métal donne en général des composés d'aspect métallique, fondus, à cassure cristalline, mais presque toujours constitués par un arséniure défini en solution dans un excès d'arsenic ou de métal, ou encore dissolvant l'excès de l'un ou l'autre de ses constituants.

C'est ainsi, par exemple, que les arséniures alcalins, préparés par union directe, renferment toujours un excès de métal ou d'arsenic en dissolution. Les produits ainsi obtenus présentent une composition variable pour chaque expérience, alors même que l'on a mélangé les deux corps simples dans le rapport correspondant aux formules assignées à ces composés par Gay-Lussac et Thénard. Cela

tient à ce qu'au moment de la réaction qui se fait avec un grand dégagement de chaleur, il se volatilise une partie notable de l'arsenic ou du métal avant que la combinaison ne soit complète. On observe un fait analogue dans la préparation de l'arséniure de zinc.

L'hydrogène arsénié réagissant à chaud sur les métaux ne donne pas de meilleurs résultats. La facile décomposition de ce gaz en arsenic et hydrogène nous ramène presque toujours au cas précédent. Quant aux précipités que donne l'hydrogène arsénié dans les solutions métalliques, nous pouvons affirmer que jusqu'ici ni leurs propriétés, ni leurs circonstances de formation n'ont été suffisamment étudiées.

Ce que nous venons de dire des arséniures s'applique également à une classe de composés voisins : les antimoniures. Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre méthodiquement l'étude de ces combinaisons binaires métalliques de l'arsenic et de l'antimoine. Il était en outre intéressant de reconnaître si l'emploi des méthodes du four électrique, que mon maître, M. Henri Moissan, a déjà rendu si fécondes, ne permettrait pas d'obtenir aisément des arséniures et des antimoniures définis et en même temps d'étudier leur stabilité à ces températures élevées.

Nous avons tout d'abord entrepris une série d'expériences, notamment sur la réduction des arséniates et des antimoniates par le charbon. Ces essais préliminaires ont fourni des résultats satisfaisants qui nous ont encouragé à poursuivre ces recherches.

Nous présenterons dans ce Mémoire les résultats acquis concernant les arséniures alcalino-terreux.

Arséniure de calcium, As^2Ca^3.

Historique. — La préparation de l'arséniure de calcium a été tentée par Soubeiran (1) en faisant passer sur la

(1) Soubeiran, *Mémoire sur les arséniures d'hydrogène* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 412).

chaux vive des vapeurs d'arsenic entraînées par un courant d'hydrogène. Il fit des essais comparatifs sur la baryte et la chaux :

« Dans ces expériences, dit-il, la baryte devient noire et il se fait de l'arséniate et de l'arséniure de baryum. La décomposition est toujours très imparfaite et des parcelles d'oxyde obéissent seules à l'action décomposante de l'arsenic. La chaux présente des phénomènes tout à fait semblables. »

Récemment [1], dans son étude du calcium pur, M. Moissan a signalé la formation d'un arséniure de calcium dans l'action des vapeurs d'arsenic sur ce métal.

Cette réaction nous a servi à préparer un arséniure de calcium de synthèse identique à celui que nous avons obtenu au four électrique par réduction de l'arséniate de calcium par le charbon.

Préparations de l'arséniure de calcium.

1° *Préparation au four électrique.* — On fait un mélange intime d'arséniate de calcium et de charbon (arséniate tricalcique sec et coke de pétrole). L'arséniate de calcium a été préalablement desséché par calcination au four Perrot. On emploie les proportions suivantes :

Arséniate de calcium	100 p.
Charbon	30 p.

On ajoute un peu d'essence de térébenthine de manière à obtenir par compression des agglomérés de consistance suffisante. On calcine afin d'éliminer les produits volatils et l'on remplit ensuite avec la masse obtenue les creusets de charbon qui doivent être disposés dans le four électrique.

Ces creusets sont chauffés durant 2 à 3 minutes avec un courant de 950 à 1000 ampères sous 45 volts. Le creuset est retiré du four et immédiatement recouvert d'une

---

(1) H. Moissan, *Propriétés du calcium* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 584).

plaque de charbon afin d'éviter l'oxydation de la substance. Cette dernière est recueillie encore chaude et on la conserve dans des flacons bien bouchés ou mieux dans des tubes scellés.

On obtient ainsi une masse fondue renfermant un arséniure de calcium presque toujours mélangé d'un peu de carbure de calcium et de graphite.

On peut encore employer, au lieu de creuset, un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, et dans lequel on introduit le mélange d'arséniate et de charbon. Ce tube est disposé dans le four électrique à tube. On chauffe dans ce cas durant 4 minutes avec un même courant.

2° *Préparation par le calcium et l'arsenic.* — Nous avons préparé une certaine quantité d'arséniure par union directe du calcium et de l'arsenic en vue de le comparer au produit obtenu au moyen du four électrique.

A cet effet, un tube de verre de Bohême de $0^{m},50$ fermé à l'une de ses extrémités est placé sur une grille à analyse de manière à pouvoir être chauffé sur les deux tiers de sa longueur.

On a disposé au fond de ce tube une certaine quantité d'arsenic récemment sublimé, puis une ou deux nacelles remplies de cristaux de calcium. Le tube de Bohême est relié à une pompe à mercure qui permet de faire le vide dans l'appareil. On volatilise l'arsenic, et l'on élève progressivement la température dans la portion du tube renfermant les nacelles. Lorsque le rouge sombre est atteint, une réaction très vive se produit, le calcium brûle dans la vapeur d'arsenic avec une belle incandescence. On cesse alors de chauffer et, lorsque le tube est complètement refroidi, on laisse rentrer de l'air sec ou de l'hydrogène. Le produit restant dans les nacelles est un arséniure de calcium pur.

3° *Préparation au moyen du gaz hydrogène arsénié liquéfié et du calcium.* — Le gaz hydrogène arsénié liquéfié réagit lentement sur le calcium cristallisé et le

transforme complètement par un contact prolongé en une matière d'un brun rougeâtre qui retient de l'hydrogène arsénié. C'est une combinaison d'hydrogène arsénié et d'arséniure de calcium. Dans le vide et sous l'influence d'une élévation de température, le produit prend une teinte plus foncée en même temps qu'il se dégage un gaz entièrement absorbable par le sulfate de cuivre.

4° *Préparation par l'action de l'hydrogène arsénié sur le calcium-ammonium.* — Nous avons étudié l'action de l'hydrogène arsénié sur le calcium-ammonium. Dans un tube en U, nous avons placé du calcium cristallisé. Ce tube, identique aux tubes en U à robinet que l'on emploie pour les analyses organiques, avait l'une de ses branches en communication avec un tube à dégagement se rendant sur la cuve à mercure, l'autre était reliée à un tube en T portant un robinet à trois voies permettant de faire passer dans l'appareil successivement un courant de gaz ammoniac et un courant de gaz hydrogène arsénié. Lorsque le tube en U a été complètement purgé d'air, et mis en communication avec l'appareil producteur de gaz ammoniac, on a refroidi à — 80° au moyen d'un mélange d'anhydride carbonique solide et d'acétone. Le gaz s'est immédiatement liquéfié, et il s'est produit du calcium-ammonium que l'on a maintenu en solution dans un excès de liquide.

A ce moment, on a fait arriver un courant de gaz hydrogène arsénié. La solution bleue de calcium-ammonium se décolore peu à peu et le liquide prend une teinte jaune analogue à celle d'une dissolution de chromate neutre de potassium; en même temps il se dépose un corps cristallisé de couleur jaune clair. Ce produit dont nous n'avons pu encore déterminer exactement la composition est une combinaison d'arséniure de calcium avec l'hydrogène arsénié et le gaz ammoniac. Chauffée dans le vide à 150°, elle se dissocie en laissant de l'arséniure de calcium brun.

Toutes ces préparations nous ont donné un arséniure de calcium de composition identique. Seule la réduction

de l'arséniate par le charbon constitue une véritable préparation qui permettrait de produire l'arséniure de calcium en grande masse, avec autant de facilité que le carbure de calcium.

Analyse et synthèse de l'arséniure de calcium.

Les corps que nous avons obtenus, soit par réduction de l'arséniate de calcium soit par les autres procédés que nous venons de décrire, ont été analysés et nous ont donné les résultats suivants :

1° Arséniure de calcium préparé au four électrique.

			Théorie pour As^2Ca^3.
Ca	45,18	44,83	44,44
As	54,82	55,17	55,55

Cet arséniure renfermant toujours une petite quantité de carbure de calcium et de graphite, l'analyse a dû être faite de la façon suivante :

Un fragment d'arséniure fondu, bien homogène, a été divisé rapidement et, sur ce même échantillon, on a déterminé la quantité de carbure de calcium et l'arsenic en dosant l'acétylène dégagé en même temps que l'hydrogène arsénié sous l'action de l'eau.

L'arsenic a été dosé en faisant passer les gaz résultant de la décomposition par l'eau d'un poids donné d'arséniure dans deux tubes à boules juxtaposés renfermant une solution de nitrate d'argent. On oxydait par l'eau de brome qui éliminait aussi l'excès d'argent, et l'arsenic précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien était pesé sous cette forme après dessiccation à 100° jusqu'à poids constant. Le résidu d'hydrate de calcium et de graphite, après l'action de l'eau, était repris par l'acide azotique étendu, le graphite insoluble était recueilli et pesé sur filtre taré. Dans le liquide filtré, le calcium était précipité sous forme d'oxalate et pesé à l'état d'oxyde. Les chiffres

donnés plus haut représentent donc le rapport de l'arsenic au calcium après déduction des impuretés.

2° Arséniure de calcium préparé par l'action du calcium sur l'arsenic.

	1.	2.	3.	Théorie pour As^2Ca^3.
Ca........	44,44	43,42	45,62	44,44
As........	55,18	56,87	55,31	55,55

3° Arséniure de calcium préparé par l'action de l'hydrogène arsénié sur le calcium.

Ca..................................	43,98
As..................................	54,89

4° Arséniure de calcium provenant de l'action de la chaleur et du vide sur le produit résultant de l'action de AsH^3 sur le calcium-ammonium.

Ca..................................	44,23
As..................................	54,79

Synthèse. — Enfin nous avons réalisé la synthèse en poids de l'arséniure de calcium.

Un poids exactement déterminé de calcium cristallisé a été placé dans une nacelle de nickel tarée, on a soumis ce calcium à l'action des vapeurs d'arsenic dans le vide, à la température du rouge sombre; après combinaison, on a laissé refroidir et pesé ensuite le composé formé, ce qui permettait de calculer l'augmentation de poids pour 100 de Ca.

	1.	2.	Théorie pour As^2Ca^3.
Augmentation pour 100...	225,92	226,13	225 pour 100.

Propriétés de l'arséniure de calcium. — L'arséniure de calcium préparé au four électrique a l'aspect d'une masse fondue à texture cristalline rappelant le carbure de calcium. Pulvérisé et examiné au microscope, il se présente en fragments transparents, d'une coloration rouge brun presque identique à celle de l'azoture de calcium décrit par M. Moissan.

L'arséniure que l'on obtient par union directe est d'aspect tout différent.

Examiné avec un faible grossissement, ce composé paraît opaque et d'éclat métallique; il a conservé la forme cristalline du calcium, ce qui tend à montrer que sa fusion ne se produit qu'à une température relativement élevée. C'est cette circonstance qui empêche l'arséniure de calcium de dissoudre un excès d'arsenic qu'il serait presque impossible d'éliminer ensuite par volatilisation. Ce même arséniure, broyé en petits fragments et observé sous un grossissement de 300 diamètres, apparaît transparent et d'une coloration semblable à celle de l'arséniure préparé au four électrique. L'aspect métallique est dû à un faible dépôt d'arsenic qu'il est difficile d'éviter totalement pendant le refroidissement.

L'arséniure de calcium ne présente pas une grande dureté. Il raye la calcite, mais ne raye pas le verre. Sa densité est 2,5 à $+15^{\circ}$.

Ce composé est d'une activité chimique assez grande : ainsi le fluor l'attaque à froid, le chlore vers 200° avec incandescence, la vapeur de brome et la vapeur d'iode réagissent également au-dessous du rouge sombre. Dans ces diverses réactions il se forme les composés halogénés correspondants.

L'arséniure de calcium, chauffé dans l'hydrogène, ne change pas d'aspect et ne donne pas d'hydrure vers 700° à 800°. Il reste inaltéré dans l'air ou l'oxygène sec. Dès que l'on élève la température, il s'oxyde d'abord lentement, puis brûle avec un éclat assez vif, surtout dans l'oxygène pur, avec formation d'arséniate de calcium fondu, lorsque ce gaz est en excès. Si, au contraire, le courant d'oxygène est lent, il se sublime de l'acide arsénieux et même de l'arsenic. Le soufre réagit au rouge sombre avec incandescence en donnant un sulfure double.

Le bore est sans action à 1000°; il en est de même du carbone. Toutefois ce dernier peut décomposer complète-

ment l'arséniure de calcium à la température du four électrique en donnant du carbure de calcium; après une chauffe de 8 à 10 minutes avec un courant de 45 volts et 950 à 1000 ampères, l'arsenic est complètement éliminé. Cette réaction montre combien il est difficile d'obtenir un arséniure absolument exempt de carbure; aussi la durée de la chauffe ne doit-elle jamais dépasser 3 minutes.

Un très grand nombre de composés réagissent sur l'arséniure de calcium. L'eau fournit notamment une réaction intéressante : l'arséniure la décompose à froid avec formation d'hydrogène arsénié AsH^3, sans hydrogène libre, et d'hydrate de calcium. La décomposition a lieu très régulièrement comme celle du carbure de calcium; c'est un excellent procédé de préparation de l'hydrogène arsénié. Tout l'arsenic est éliminé à l'état d'hydrure gazeux. Avec l'arséniure obtenu par synthèse la réaction est un peu différente; la décomposition se produit rapidement; il se forme, outre l'hydrogène arsénié, un produit floconneux brun, d'aspect identique à l'arséniure solide signalé dans la décomposition par l'eau des arséniures alcalins. Le gaz renferme alors une certaine quantité d'hydrogène libre qui peut atteindre 7 à 8 pour 100. La chaleur dégagée brusquement dans cette réaction est certainement la cause de cette production secondaire d'hydrogène libre. A l'air humide, ce corps se décompose d'une façon constante; il faut dont éviter de le manier en trop grande quantité au contact de l'air et d'opérer toujours sous une hotte à fort tirage, si l'on ne veut pas être incommodé par l'hydrogène arsénié résultant de cette décomposition.

L'hydrogène sulfuré et les hydracides gazeux réagissent au rouge, il se sublime de l'arsenic et il reste un sel de calcium correspondant à l'hydracide employé.

Les oxydants détruisent l'arséniure de calcium avec facilité, notamment l'azotate, le chlorate et le perman-

ganate de potassium, qui l'oxydent avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Projeté dans l'acide azotique fumant, l'arséniure n'est pas sensiblement attaqué à froid; si l'on chauffe légèrement l'attaque commence et devient rapidement complète. L'acide sulfurique concentré est réduit déjà à froid à l'état d'acide sulfureux.

Un très grand nombre de sels métalliques sont décomposés par l'arséniure de calcium. Les chlorures mercureux et mercuriques fournissent du chlorure de calcium et un sublimé de mercure et d'arsenic. Le fluorure de plomb donne du fluorure d'arsenic et un résidu gris renfermant du plomb et du calcium en partie à l'état de fluorure. Les fluorures, chlorures, bromures et iodures alcalins ne sont pas réduits à 1000°.

Arséniure de strontium (As^2Sr^3).

L'arséniure de strontium n'avait pas encore été préparé jusqu'ici.

Préparation. — Le strontium métallique étant très difficile à préparer nous avons dû nous servir exclusivement de la réduction de l'arséniate de strontium par le charbon, pour préparer l'arséniure de ce métal.

Le mélange d'arséniate et de charbon est préparé ainsi que nous l'avons indiqué plus haut pour l'arséniure de calcium. Les proportions à employer sont les suivantes : arséniate de strontium, 100 parties; coke de pétrole pulvérisé, 18 parties.

La durée de la chauffe est de 3 minutes pour un courant de 950 ampères sous 45 volts. La préparation réussit également bien dans un tube de charbon comme dans le cas du composé de calcium. Le produit doit être introduit encore chaud dans des flacons que l'on ferme hermétiquement ou mieux encore dans des tubes scellés.

Analyse. — L'analyse de l'arséniure de strontium a

été faite de la même façon que celle de l'arséniure de calcium.

Le strontium a été pesé sous forme de sulfate. Les chiffres ci-dessous expriment le rapport du strontium à l'arsenic, déduction faite de la petite quantité de carbure de strontium qui s'est formé en même temps.

	1.	2.	3.	Théorie pour As^2Sr^3.
Sr	62,83	63,13	62,97	63,63
As.......	37,17	36,88	37,03	36,36

Propriétés de l'arséniure de strontium. — L'aspect de l'arséniure de strontium n'est pas sensiblement différent de celui de l'arséniure de calcium. Comme ce dernier il est transparent au microscope et présente une couleur brun rouge. Sa densité à $+15° = 3,6$.

D'une façon générale on peut dire qu'il s'attaque plus facilement que le composé de calcium.

Le fluore réagit à froid avec incandescence et produit des fumées blanches de fluorure d'arsenic. Le chlore l'attaque avec production d'incandescence vive à $+160°$. Dans le brome la réaction s'effectue au-dessus de 200°. Il brûle également dans la vapeur d'iode surchauffée.

L'oxygène et la vapeur de soufre donnent lieu à une combustion vive au-dessus du rouge sombre. Les métalloïdes se comportent d'une façon identique avec ce composé comme avec celui du calcium.

Le carbone le décompose à la température du four électrique et le transforme intégralement en carbure.

Arséniure de baryum (As^2Ba^3).

Historique. — Nous avons relaté plus haut l'expérience de Soubeiran concernant l'action de la vapeur d'arsenic sur la baryte caustique. Ce savant a également fait réagir l'hydrogène arsénié sur cet oxyde. Nous rappellerons exactement son expérience :

« En chauffant l'hydrogène arséniqué dans une cloche courbe avec de la baryte pure et bien exempte d'eau, cet oxyde se décompose; il devient noir sans qu'il y ait production de lumière et de l'hydrogène pur remplit la cloche : quelques portions de gaz arséniqué sont cependant décomposées par le seul effet de la chaleur. Aussi un léger enduit d'arsenic tapisse quelques points de la cloche. La matière brune en laquelle s'est changée la baryte est un mélange d'arséniure, d'arsénite et de baryte. »

Nous n'avons eu connaissance d'aucun travail publié depuis cette époque sur les arséniures alcalino-terreux.

Préparation. — La difficulté de la préparation du baryum pur ne nous a permis d'employer comme pour le strontium que la réduction de l'arséniate de baryum par le charbon. Nous avons utilisé le mélange suivant : arséniate de baryum, 70 parties; coke de pétrole, 10 parties. Durée de la chauffe, 3 minutes, avec un courant de 950 ampères sous 45 volts.

Le produit obtenu est de l'arséniure de baryum sensiblement pur.

Analyse. — Le baryum a été pesé sous forme de sulfate et, comme pour les arséniures précédents, les chiffres ci-dessous représentent le rapport du baryum à l'arsenic en tenant compte du carbure de baryum existant dans les échantillons analogues. Il nous a été possible d'obtenir un arséniure à peu près pur ne renfermant que des traces de carbure. Les analyses IV et V se rapportent à cet échantillon :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie pour As^2Ba^3.
Ba.....	73,40	72,43	72,91	72,65	72,80	73,27
As.....	26,60	27,57	27,09	24,98	25,32	26,73

Propriétés. — L'arséniure de baryum présente une coloration un peu plus foncée que celle des deux autres arséniures alcalino-terreux. Au microscope sa coloration

est sensiblement la même. Il paraît plus fusible et donne une masse plus compacte.

Sa densité à $+15^\circ = 4,1$.

Ses propriétés chimiques sont tout à fait comparables à celles des arséniures de calcium et de strontium quoique nettement plus énergiques. Il brûle à froid dans le fluor, le chlore et même le brome.

Un fragment d'arséniure de baryum projeté dans le brome liquide s'enflamme, tournoie à la surface du liquide en donnant une incandescence vive.

Dans l'oxygène il brûle vers 300° et, dans la vapeur de soufre, au-dessous du rouge sombre.

D'une façon générale il présente donc une activité chimique plus grande que celle des arséniures de calcium et de strontium.

Conclusions. — Il résulte des recherches que nous venons d'exposer que le calcium, le strontium et le baryum forment avec l'arsenic des combinaisons de la forme As^2X^3.

Ces composés peuvent être facilement obtenus à l'aide du four électrique, par la réduction des arséniates correspondants par le charbon.

Ces nouveaux corps sont entièrement comparables, par leur aspect et leurs propriétés, aux azotures et aux phosphures des métaux alcalino-terreux.

L'action de l'eau mérite d'être rapprochée. Pour le calcium, par exemple, nous avons avec ces différents composés les réactions suivantes :

$$Az^2Ca^3 + 6\,H^2O = 3\,Ca(OH)^2 + 2\,AzH^3,$$
$$P^2Ca^3 + 6\,H^2O = 3\,Ca(OH)^2 + 2\,PH^3,$$
$$As^2Ca^3 + 6\,H^2O = 3\,Ca(OH)^2 + 2\,AsH^3.$$

Les arséniures alcalino-terreux sont des combinaisons douées d'une grande activité chimique et l'arséniure de baryum paraît être celui qui possède cette propriété au plus haut point.

Nous avons donné, pour la préparation de l'arséniure de calcium, des procédés nouveaux qui permettent d'obtenir,

dans un grand état de pureté, les composés de l'arsenic et des métaux formant des métaux ammoniums. A ce sujet nous avons signalé l'existence d'une nouvelle classe de composés résultant de la combinaison de l'hydrogène arsénié avec les arséniures métalliques.

Enfin, la préparation même des arséniures alcalino-terreux au four électrique montre que ces composés présentent une stabilité que nos connaissances antérieures sur les arséniures métalliques ne nous permettaient pas de prévoir ([1]).

OXYDATION DE L'ANÉTHOL ET DES COMPOSÉS ANALOGUES A CHAINE LATÉRALE PROPÉNYLIQUE;

PAR M. BOUGAULT.

INTRODUCTION.

Ce Travail a pour point de départ l'étude des produits de la réaction de Hübl.

On sait que cette réaction consiste dans l'absorption de l'iode par certains composés à fonction éthylénique, en solution alcoolique et en présence de sublimé. L'iode est absorbé en proportions sensiblement égales à deux atomes d'iode pour une molécule de composé monoéthylénique. On appelle *indice d'iode* le nombre de centigrammes du métalloïde absorbés par un gramme de la substance mise en expérience, et ce nombre a une grande valeur dans l'analyse de certains produits : les corps gras, par exemple.

La méthode originale de Hübl a, du reste, subi diverses modifications sur lesquelles je n'ai pas à insister, n'ayant pas l'intention de faire ici l'histoire complète de cette réaction. Je veux seulement indiquer comment elle m'a amené au sujet qui fait l'objet du présent Mémoire.

Le processus de la réaction a été étudié par plusieurs

([1]) Ce travail a été fait au laboratoire de M. H. Moissan.

auteurs et en particulier par M. Wijs[1]. Ce savant admet que l'iode et le bichlorure de mercure, réagissant en solution alcoolique, donnent d'abord naissance à du chlorure d'iode, qui ensuite est décomposé par l'eau que contient toujours l'alcool, en acide chlorhydrique et acide hypoiodeux. Cet acide hypoiodeux s'additionne alors à la fonction éthylénique pour donner des composés de la forme

(1) R — CH = CH — R' + IOH = R — CHOH — CHI — R'

et pour une partie moindre,

R — CH = CI — R', par élimination de H^2O au composé (1).

Lorsque parut ce travail de M. Wijs, j'avais commencé quelques recherches dans le but d'étudier également le processus de la réaction de Hübl. Mes essais tendaient principalement à obtenir les composés résultant de l'action de l'iode et du bichlorure de mercure, en solution alcoolique, sur les divers corps non saturés auxquels la réaction est applicable. M. Wijs n'ayant apporté aucune preuve expérimentale à l'appui de ses déductions théoriques, les résultats de son étude ne modifièrent pas le plan de mes recherches, que je continuai dans le but de vérifier l'interprétation donnée par ce savant.

Je cherchai d'abord, dans le grand nombre de corps qui absorbent l'iode en présence de sublimé, s'il en existait un ou plusieurs présentant une réaction plus particulièrement nette, me permettant d'en mieux saisir le processus, et devant me faciliter l'interprétation des résultats dans les autres cas moins précis.

Le premier composé que je trouvai remplissant ces conditions fut l'antipyrine. Ce corps, dissous dans l'alcool additionné de sublimé, absorbe l'iode instantanément et dans la proportion exacte de 2^{at} d'iode pour 1^{mol} d'antipyrine. J'ai étudié en détail [2] le processus de cette réac-

---

(1) *Zeitsch. für angew. Chemie*, p. 291, 1898.
(2) *Journ. de Pharm. et Chim.*, 15 février 1898, 1er et 15 février 1900.

tion, sur laquelle j'ai basé une méthode de dosage de l'antipyrine, et ai montré que la quantité minima de sublimé nécessaire pour rendre possible l'absorption de 2^{at} d'iode par molécule d'antipyrine est de $0^{mol},50$, suivant l'équation :

$$2\,C^{11}H^{12}Az^2O^2 + 2\,I^2 + HgCl^2. \\ = (C^{11}H^{11}IAz^2O^2)^2HgI^2.HCl + HCl;$$

il y a formation de monoiodantipyrine qui se combine à l'acide chlorhydrique et au sel mercurique.

Mais pour que la réaction ait l'instantanéité nécessaire au dosage il est nécessaire d'employer 3^{mol} de sublimé pour 4^{mol} d'antipyrine; il se forme alors un composé complexe d'iodantipyrine, de bichlorure, de biiodure de mercure et d'acide chlorhydrique.

$$4\,C^{11}H^{12}Az^2O + 4\,I^2 + 3\,HgCl^2 \\ = (C^{11}H^{11}IAz^2O)^4.HgCl^2.HgI^2.2\,HCl + 2\,HCl + HgI^2.$$

Dans cet exemple, on ne constate pas la formation d'un composé d'addition de l'acide hypoiodeux. Mais il peut se faire qu'elle ait lieu cependant, et que l'instabilité de la combinaison ne permette pas d'en constater la présence. La monoiodantipyrine résulterait alors de l'élimination d'une molécule d'eau de ce composé d'addition de l'acide hypoiodeux avec l'antipyrine.

$$C^{11}H^{12}Az^2O.IOH - H^2O = C^{11}H^{11}IAz^2O.$$

Dans tous les cas cette réaction peut servir de type à celles que l'on obtient avec beaucoup de phénols et d'amines aromatiques ; ce sont également des dérivés de substitution iodée qui prennent naissance. J'ai ainsi obtenu : avec le phénol, du phénol triiodé; avec la résorcine, de la résorcine diiodée; avec le thymol, du thymol monoiodé; avec l'aniline, de l'aniline triiodée. Tous ces corps étant connus, je ne me suis pas arrêté à leur étude.

Après l'antipyrine, un autre corps appela mon attention

par la netteté de la réaction qu'il donne avec l'iode et le sublimé : c'est l'anéthol. Il y a également absorption de 2 atomes d'iode exactement par molécule d'anéthol.

Mais ici on peut constater la formation du composé d'addition de l'acide hypoiodeux; composé du reste très instable, qu'il est impossible d'isoler à l'état de pureté, mais qui donne lieu à une réaction très intéressante, qui est la suivante :

Mis en solution alcoolique, en présence d'un excès d'oxyde jaune de mercure, il perd de l'acide iodhydrique et donne un aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$, qui n'est autre chose qu'un produit d'oxydation indirecte de l'anéthol

$$2(C^{10}H^{12}O.IOH) + HgO = 2C^{10}H^{12}O^2 + HgI^2 + H^2O.$$

Cette réaction intéresse uniquement la chaîne latérale propénylique de l'anéthol; aussi tous les corps analogues (isosafrol, isométhyleugénol, etc.) qui, comme lui, possèdent cette chaîne sont susceptibles de la même réaction. Toutefois, il peut arriver, lorsque le reste de la molécule renferme quelque fonction phénol ou amine, que celle-ci, agissant sur l'iode pour son propre compte, trouble, dans certains cas, la réaction due à la chaîne latérale propénylique.

L'intérêt de ce nouveau mode de préparation d'aldéhydes, les nombreux composés nouveaux qu'il permet d'obtenir facilement, m'ont engagé à l'étudier spécialement.

Il fait la base du présent Travail.

Voici l'ordre adopté :

L'anéthol étant, de toute la série en expérience, le corps le plus facile a obtenir pur, a été choisi comme type.

La Ire Partie sera donc consacrée exclusivement à l'étude des réactions nouvelles présentées par ce corps, en particulier sous l'influence simultanée de l'iode et l'oxyde jaune de mercure.

Dans cette Ire Partie, je ferai également ressortir en quelques mots les différences et les ressemblances présentées par les isomères allyliques (estragol, safrol, etc.), soumis à cette même action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure, comparativement aux dérivés propényliques correspondants (anéthol, isosafrol, etc.)

La IIe Partie sera consacrée à l'application à l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, des réactions étudiées sur le type anéthol.

D'où la division suivante :

Première Partie. — Oxydation de l'anéthol.

Chap. I. — Action de l'iode sur l'anéthol en présence : 1° du sublimé, 2° de l'oxyde jaune de mercure.

Chap. II. — Action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure : 1° sur les composés allyliques (estragol, safrol, etc.); 2° sur le styrolène.

Chap. III. — Constitution de l'aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$, obtenu dans l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur l'anéthol.

Chap. IV. — Aldéhyde paraméthoxyhydratropique. — Acide paraméthoxyhydratropique. — Acide paraoxyhydratropique.

Chap. V. — Passage de l'anéthol à l'acide anisique par cinq oxydations successives.

Chap. VI. — Acide paraméthoxyatrolactique.

Seconde Partie. — Oxydation de l'isosafrol, de l'isométhyleugénol, de l'isoapiol.

Chap. I. — Oxydation de l'isosafrol.

Chap. II. — Oxydation de l'isométhyleugénol.

Chap. III. — Oxydation de l'isoapiol.

Conclusions.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'IODE SUR L'ANÉTHOL, EN PRÉSENCE : 1° DU SUBLIMÉ ; 2° DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE.

Lorsqu'à une solution d'anéthol dans l'alcool à 96° (à 1 pour 100 environ) on ajoute d'abord un excès de sublimé, puis peu à peu une solution alcoolique d'iode (à 1 pour 100 environ), on constate que ce dernier est absorbé instantanément, jusqu'au moment où 2^{at} d'iode ont été employés pour 1^{mol} d'anéthol. Un léger excès colore alors la liqueur en jaune, et cette coloration persiste assez longtemps pour marquer nettement le terme de la réaction.

On peut ainsi très facilement doser l'anéthol en solution alcoolique, en l'absence naturellement de tout autre corps susceptible d'absorber l'iode dans les mêmes conditions. On prend 10^{cm^3} de la solution à titrer (préalablement diluée, de manière à contenir au plus 1 à 2 pour 100 d'anéthol), on y ajoute 10^{cm^3} d'une solution alcoolique de sublimé à 6 pour 100 environ, puis, goutte à goutte, la solution titrée d'iode, jusqu'à coloration persistante.

254^g d'iode correspondent à 148^g d'anéthol.

Voici quelques chiffres obtenus en suivant cette méthode :

			Trouvé.
Solut. alcool. contenant.....	0,1594^g	d'anéthol	0,1591
» »	0,1817	»	0,1820
» »	0,4950	»	0,4930

L'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol sont suscep-

tibles du même dosage. Cette réaction paraît donc spécifique de la chaîne latérale propénylique. Il faut remarquer cependant que la réaction ne se fait régulièrement que si le corps ne contient aucune fonction phénol ou amine, dont la présence puisse troubler la réaction due à la chaîne propénylique.

Cette réaction rappelle de tous points celle que j'ai décrite à propos de l'antipyrine et sur laquelle j'ai basé un procédé de dosage de ce corps [1]. Toutefois, tandis qu'avec l'antipyrine c'est un produit de substitution iodée, la monoiodantipyrine, qui prend naissance, ici les produits formés sont d'une nature tout différente, comme on va le voir.

Pour isoler le produit résultant de l'action de l'iode sur l'anéthol dans ces conditions, j'ai suivi le procédé que j'ai indiqué pour obtenir la monoiodantipyrine (*loc. cit.*), c'est-à-dire précipitation de la liqueur alcoolique par une solution aqueuse d'iodure de potassium, légèrement alcalinisée par le carbonate de sodium. En opérant ainsi, il se dépose un composé huileux, se colorant rapidement à l'air par mise en liberté d'iode, ne cristallisant pas, ne supportant pas la distillation même dans le vide et, par suite, qu'il est impossible d'obtenir pur. Sa décomposition se poursuit très rapidement et il se transforme au bout de quelques heures en une masse résineuse noirâtre.

En se basant sur les indications de Wijs [2] qui, comme on sait, interprète les réactions qui se passent dans la solution iodomercurique de Hübl en supposant que l'iode et le sublimé donnent d'abord du chlorure d'iode, lequel se décompose, sous l'influence de l'eau que contient toujours l'alcool, en acide chlorhydrique et acide hypoiodeux, on peut admettre que ce composé huileux instable est le

---

(1) *Journ. de Pharm. et Chimie,* 15 février 1898, 1er février et 15 février 1900.

(2) *Zeitsch. für angew. Chemie,* p. 291; 1898.

produit d'addition de l'acide hypoiodeux avec l'anéthol

$$CH^3O - C^6H^4 - CHOH - CHI - CH^3,$$

ou

$$CH^3O - C^6H^4 - CHI - CHOH - CH^3.$$

Les raisons qui paraissent confirmer cette opinion sont les suivantes :

1° Le même corps peut être obtenu en employant l'oxyde jaune de mercure au lieu du sublimé; les proportions convenables sont précisément celles qui répondent à l'équation de formation de l'acide hypoiodeux

$$4I + HgO + H^2O = HgI^2 + 2IOH.$$

2° La réaction, comme on le voit, exige la présence de l'eau; or, j'ai vérifié qu'en effet on obtient des résultats tout différents en milieu chloroformique, ou éthéré, bien exempt d'eau.

3° Le dosage de l'iode indique une teneur de 37,50 pour 100 environ. Ce chiffre est, en réalité, inférieur au chiffre théorique (43,49 pour 100 pour $C^{10}H^{12}O.IOH$); mais il ne saurait en être autrement, puisqu'il est impossible d'avoir un produit pur et que, au cours des manipulations, il y a nécessairement perte d'iode.

4° Enfin, l'oxyde jaune de mercure ajouté à la solution alcoolique de ce corps lui enlève de l'acide iodhydrique et se transforme en biiodure, en même temps qu'on obtient un corps de formule $C^{10}H^{12}O^2$ (*voir* Chap. IV), c'est-à-dire de l'anéthol ayant fixé 1[at] d'oxygène. Ceci s'explique facilement dans l'hypothèse de la formation d'un composé d'addition de l'acide hypoiodeux, par l'équation

$$(1) \quad 2(C^{10}H^{12}O.IOH) + HgO = HgI^2 + H^2O + C^{10}H^{12}O;$$

le composé $C^{10}H^{12}O.IOH$ ayant pris naissance suivant l'équation

$$(2) \quad H^2O + 2C^{10}H^{12}O + HgO + 4I = HgI^2 + 2(C^{10}H^{12}O.IOH).$$

Il est facile de vérifier que ces deux équations s'accordent avec les phénomènes observés. Si, par exemple, on dissout suivant l'équation (2) $14^{g},8$ d'anéthol (1^{mol}) dans 60^{cm^3} d'alcool à 96°, qu'on y ajoute $10^{g},8$ d'oxyde jaune de mercure ($0^{mol},5$), puis peu à peu, en agitant, $25^{g},40$ d'iode (2^{at}), ce dernier est absorbé totalement, le liquide reste incolore, et tout l'oxyde jaune est converti en biiodure dont la plus grande partie reste insoluble.

Si alors, après refroidissement, on sépare le liquide du précipité de biiodure de mercure et si l'on y ajoute, suivant l'équation (1), $10^{g},8$ d'oxyde jaune ($0^{mol},5$), cet oxyde est totalement converti en biiodure. La quantité de biiodure qu'on peut recueillir par filtration est ici très voisine de la théorie, le liquide étant saturé de biiodure dans la première partie de l'opération.

Les équations (1) et (2) expriment donc très vraisemblablement le processus de la réaction.

Le produit $C^{10}H^{12}O^2$, résultat final de l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur l'anéthol, a toutes les propriétés d'un aldéhyde.

1° Il se combine au bisulfite de soude en donnant un composé stable, qu'on peut recristalliser dans l'eau sans décomposition, et qui est susceptible de régénérer le composé primitif par l'action des acides, des alcalis et des carbonates alcalins;

2° Il recolore le bisulfite de rosaniline;

3° Il réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal;

4° Il réduit à l'ébullition la liqueur cupropotassique;

5° Il donne par oxydation un acide correspondant $C^{10}H^{12}O^3$, ne différant de l'aldéhyde que par 1^{at} d'O en plus.

Les corps obtenus, dans les mêmes conditions, avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, possèdent également les propriétés générales énoncées ci-dessus : ils sont aussi des aldéhydes.

L'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur les

composés à chaîne propénylique constitue donc un procédé général de préparation d'aldéhydes contenant 1^{at} d'oxygène de plus que le composé primitif. Les aldéhydes qu'on obtient ainsi étaient, pour la plupart, inconnus, ainsi que les acides correspondants qu'on peut en dériver avec la plus grande facilité.

Le nombre de corps nouveaux que cette réaction permet d'obtenir est donc assez considérable, d'autant que les composés à chaîne propénylique peuvent se préparer aisément, sinon économiquement, par la méthode de Perkin.

Étant donné un noyau benzénique renfermant un groupement aldéhyde, $R - CHO$ par exemple, on peut, avec la réaction de Perkin, obtenir l'acide $R - CH = C\begin{smallmatrix} / CO^2H \\ \backslash CH^3 \end{smallmatrix}$, qui par décomposition donne le carbure propénylique $R - CH = CH - CH^3$. En appliquant alors l'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure, on transforme la chaîne latérale $- C^3H^5$ en $- C^3H^5O$, qui doit s'écrire en formule développée $R - CH\begin{smallmatrix} / CHO \\ \backslash CH^3 \end{smallmatrix}$ (cette formule de constitution sera démontrée plus loin).

Je répète ici une remarque très importante déjà faite, c'est que l'action de l'iode et l'oxyde de mercure n'a lieu nécessairement suivant le processus indiqué, et ne conduit à l'aldéhyde $R - CH\begin{smallmatrix} / CHO \\ \backslash CH^3 \end{smallmatrix}$ que si le noyau R ou, d'une façon générale, la molécule ne contient pas d'autres fonctions, telles que amine ou phénol qui, dans certains cas, sont susceptibles d'agir sur l'iode et l'oxyde de mercure et de troubler par suite la réaction principale.

Comme exemple, l'isométhyleugénol

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - C^3H^5$$

donne l'aldéhyde

$$(CH^3O)^2C^6H^3 - C^3H^5O,$$

tandis que l'isoeugénol

$$\begin{matrix} CH^3O \\ OH \end{matrix} \Big> C^6H^3 - C^3H^5$$

qui contient une fonction phénol libre, ne donne pas l'aldéhyde

$$\begin{matrix} CH^3O \\ OH \end{matrix} \Big> C^6H^3 - C^3H^5O.$$

CHAPITRE II.

ACTION DE L'IODE ET DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE : 1° SUR LES COMPOSÉS ALLYLIQUES (ESTRAGOL, SAFROL, ETC.); 2° SUR LE STYROLÈNE.

1. Après avoir étudié l'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur les composés à chaîne propénylique, il était intéressant d'étudier au même point de vue les composés isomères à chaîne allylique.

Bien que cette étude soit encore très incomplète, j'ai tenu à présenter les résultats obtenus, à cause de la différence très nette qu'ils présentent avec ceux fournis par l'autre série.

Les composés à chaîne allylique (estragol, safrol, etc.) absorbent l'iode en présence de sublimé ou d'oxyde jaune de mercure, comme les dérivés propényliques et dans les mêmes proportions. Mais l'absorption n'est pas instantanée, surtout avec le sublimé; elle se fait d'abord très rapidement pour la plus grande partie de l'iode, mais les dernières portions ne réagissent que lentement : le terme de la réaction est alors indécis et ne permet pas le dosage comme avec l'anéthol.

Quand on emploie l'oxyde jaune de mercure, les choses se passent tout d'abord comme avec l'anéthol.

Si, par exemple, on mélange 2^{mol} de safrol avec 1^{mol} d'oxyde jaune et 4^{at} d'iode en milieu alcoolique, on constate que l'iode s'absorbe assez rapidement, et l'oxyde de

mercure se convertit en biiodure. Mais en ajoutant alors une nouvelle quantité d'oxyde, celui-ci reste inaltéré.

D'après cela, on peut supposer que la première phase de la réaction est la même que dans le cas de l'anéthol

$$2C^{10}H^{11}O^2 + H^2O + HgO + 4I = 2(C^{10}H^{11}O^2.IOH) + HgI^2.$$

L'analogie s'arrête là : un excès d'oxyde jaune ne détruit pas le composé d'addition de l'acide hypoiodeux avec le safrol ; il n'y a pas formation d'aldéhyde.

Pour isoler le composé d'addition de l'acide hypoiodeux, on précipite la solution alcoolique par l'eau additionnée d'iodure de potassium et alcalinisée par le carbonate de soude. On obtient un liquide huileux qui se colore peu à peu en jaune brun par mise en liberté d'iode. Quoique moins altérable que le composé correspondant de l'anéthol, il ne peut cependant pas être distillé, et il ne cristallise pas, d'où la même impossibilité de l'obtenir pur.

Le dosage de l'iode donne pour ces raisons un chiffre inférieur au chiffre théorique :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}O^2.IOH$.
Iode......................	36,00	41,50

Je viens de dire qu'une première différence entre ces composés et les composés correspondants des carbures propényliques est fournie par l'action de l'oxyde de mercure. L'action de l'azotate d'argent les différencie également : avec les dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux avec les carbures propényliques, il y a formation d'iodure d'argent et d'aldéhyde ; avec les dérivés des carbures allyliques, il y a également formation d'iodure d'argent, qui se produit du reste beaucoup plus lentement, mais on n'obtient pas d'aldéhyde.

Au moment où je m'occupais de ces recherches,

MM. Charon et Paix-Séailles [1] publièrent deux faits intéressants sur la décomposition de deux iodhydrines présentant une grande analogie de composition avec celles qui constituent les produits d'addition de l'acide hypoiodeux avec les dérivés allyliques : safrol, estragol, etc. Ces deux iodhydrines sont : la monoiodhydrine du glycol éthylénique $CH^2OH - CH^2I$, et la diiodhydrine de la glycérine $CH^2I - CHI - CH^2OH$. En enlevant, par des procédés divers, les éléments de l'acide iodhydrique à ces deux corps, ils ont obtenu, au lieu de l'alcool vinylique correspondant, la forme tautomérique aldéhyde : dans le premier cas, l'aldéhyde éthylique $CH^3 - CHO$, et, dans le deuxième cas, l'aldéhyde propionique β iodé $CH^2I - CH^2 - CHO$. Je pouvais donc m'attendre, par analogie, à obtenir, avec le dérivé d'addition de l'acide hypoiodeux et du safrol

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CHI - CH^2OH,$$

l'aldéhyde

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CHO.$$

On a vu qu'il n'en est rien.

Ce résultat m'a d'autant plus surpris que le styrolène $C^6H^5 - CH = CH^2$, qui, comme le safrol, possède le groupement terminal $-CH = CH^2$, se comporte différemment, et donne un aldéhyde lorsqu'on enlève l'acide iodhydrique à son dérivé d'addition avec l'acide hypoiodeux.

Voici le résumé des expériences qui conduisent à ce résultat :

Le styrolène employé a été préparé en partant de l'acide cinnamique par fixation de l'acide iodhydrique sur cet acide et décomposition par le carbonate de soude du produit d'addition $C^6H^5 - CHI - CH^2 - CO^2H$, suivant la mé-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXX, mai et juin 1900.

thode de MM. Fittig et Binder (1). Ce procédé donne de très bons rendements. Le styrolène a été ensuite soumis à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure, comme je l'ai indiqué précédemment pour l'anéthol.

7^g de styrolène sont dissous dans 35^{cm^3} d'alcool à 95° additionnés de 7^g à 8^g d'oxyde de mercure. On ajoute de l'iode peu à peu, en agitant (environ 17^g) jusqu'à léger excès. On précipite ensuite par 15^{cm^3} d'eau additionnée de 10^g d'iodure de potassium et une trace de bisulfite de soude destiné à enlever l'excès d'iode.

Il se précipite une huile très réfringente, incolore, contenant une forte proportion d'iode combiné.

Ce composé présente les propriétés générales des dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux avec les composés allyliques (safrol, etc.); il est également très instable et impossible à obtenir tout à fait pur. Le dosage d'iode accuse un chiffre assez notablement inférieur au chiffre théorique :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8.IOH$.
I pour 100..............	46,31	51,21

Ce corps est alors dissous dans 5 à 6 fois son volume d'éther et agité à plusieurs reprises avec une solution aqueuse concentrée d'azotate d'argent en excès. La réaction se fait rapidement à froid; il se forme un volumineux précipité d'iodure d'argent, et l'aldéhyde, qui prend naissance en même temps, reste en dissolution dans l'éther

$$C^8H^8IOH + AzO^3Ag = AgI + C^8H^8O + AzO^3H.$$

L'aldéhyde phénylacétique ainsi obtenu a été transformé par l'oxyde d'argent, en milieu alcalin, en acide phénylacétique, que j'ai caractérisé par son point de fusion et l'analyse de son sel de baryum.

(1) *Liebig's Annalen*, t. CXCV, p. 131; 1879.

2. Si les produits d'addition de l'acide hypoiodeux avec les composés propényliques se différencient nettement des dérivés correspondants allyliques par la réaction que je viens de citer, il en est une autre qui leur est commune et qui peut, dans certains cas, présenter de l'intérêt. Cette réaction consiste dans le retour au carbure primitif. Elle se fait en traitant le composé d'addition de l'acide hypoiodeux, par le zinc et l'acide acétique à l'ébullition.

Voici un exemple :

A 30g du produit d'addition de l'acide hypoiodeux avec le safrol, on ajoute 17g de limaille de zinc, 50g d'acide acétique et 50g d'eau. On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète du zinc. On précipite par 200$^{cm^3}$ d'eau, puis on enlève à l'éther le liquide qui se sépare. L'éther est lavé d'abord avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau. On l'évapore et l'on sèche le résidu sur du sulfate de soude calciné. Le liquide ainsi obtenu bout en entier au point d'ébullition du safrol (232°).

La même opération faite avec les dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux avec l'anéthol, l'estragol, le styrolène m'a donné les mêmes résultats.

Ce mode de décomposition des dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux avec les composés éthyléniques, exactement inverse de leur mode de formation, paraît donc tout aussi général.

En résumé :

1° Les composés allyliques (safrol, estragol, etc.), isomères des composés propényliques (anéthol, isosafrol, etc.), donnent, comme ces derniers, des dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux, lorsqu'on les soumet à l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure.

Ces dérivés d'addition sont peu stables.

Ils se différencient des dérivés obtenus avec les composés propényliques : *a*, par l'action de l'oxyde jaune de

mercure qui ne les altère pas; *b*, par l'action de l'azotate d'argent, qui les décompose, mais sans donner d'aldéhyde.

Cette dernière réaction les différencie du composé d'addition de l'acide hypoiodeux avec le styrolène, alors que l'analogie de constitution du safrol, estragol, etc. avec le styrolène pouvait faire prévoir une réaction identique.

2° Une réaction commune à tous ces dérivés d'addition de l'acide hypoiodeux, soit avec les composés allyliques, soit avec les composés propényliques, soit avec le styrolène, c'est celle qu'ils donnent avec le zinc et l'acide acétique à l'ébullition : il y a retour au carbure éthylénique primitif.

CHAPITRE III.

CONSTITUTION DE L'ALDÉHYDE OBTENU DANS L'ACTION DE L'IODE ET DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR L'ANÉTHOL.

1. Nous avons vu précédemment que, en faisant agir l'iode et l'oxyde jaune de mercure en excès sur l'anéthol, on obtient un aldéhyde. Les résultats d'analyse de ce corps, qui seront donnés au Chapitre suivant, lui assignent la formule brute $C^{10}H^{12}O^2$. D'autre part, cet aldéhyde. par une oxydation poussée suffisamment loin (*voir* Chap. V) donne l'acide anisique $CH^3O - C^6H^4 - CO^2H$. On est ainsi conduit à écrire sa formule

$$CH^3O - C^6H^4 - C^2H^4 - CHO.$$

Or cette formule ne comporte que deux schémas différents :

(1) $$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

et

(2) $$CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - CH^2 - CHO.$$

Il reste à déterminer laquelle de ces deux formules convient à l'aldéhyde en question.

Si l'on considère que les deux acides correspondant aux deux formules (1) et (2) sont donnés comme connus, étant, l'un, l'acide méthylphlorétique

$$CH^3O_{(4)} - C^6H^4 - CH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

l'autre, l'acide méthylhydroparacoumarique

$$CH^3O_{(4)} - C^6H^4 - CH^2 - CH^2 - CO^2H,$$

on peut penser que la question sera facilement résolue en transformant l'aldéhyde en acide correspondant. On devra, en effet, obtenir l'un ou l'autre de ces deux acides.

Cette oxydation de l'aldéhyde se fait très aisément au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin (*voir* Chap. IV); mais l'acide ainsi obtenu est différent des deux acides que je viens de citer : il fond à 57°, tandis que le point de fusion donné pour l'acide méthylphlorétique est 103°, et celui de l'acide méthylhydroparacoumarique, 101°.

Voilà donc trois acides différents pour deux formules seulement prévues par la théorie : il y avait là un cas curieux à étudier.

L'explication la plus simple, celle qui se présentait le plus naturellement à l'esprit, c'était l'identité possible des deux acides phlorétique et hydroparacoumarique : c'est aussi celle que l'expérience a montré être la vraie. Mais, de prime abord, elle rencontrait des objections sérieuses, car les faits sur lesquels s'appuyaient les formules acceptées pour les deux acides paraissaient bien établis.

D'une part, la synthèse de l'acide hydroparacoumarique a été faite par Stöhr [1] au moyen de l'acide cinnamique.

D'autre part, celle de l'acide phlorétique a été faite par Trinius [2] d'une façon analogue en partant de l'acide atropique : les formules des deux acides paraissaient donc hors de critique.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXXV, p. 59.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CCXXVII, p. 262.

L'étude comparative des faits se rattachant à l'histoire de ces deux acides me mit sur la voie de l'explication cherchée. Voici ce que je trouvai relativement aux points de fusion des deux acides et de leurs dérivés connus jusqu'alors.

Acide phlorétique.

L'acide	fond à	128°	(Hlasiwetz).
L'éther méthylique	»	103	(Körner et Corbetta).
L'éther diméthylique	»	38	(Körner et Corbetta).

Acide hydroparacoumarique.

L'acide	fond à	125° (Hlasiwetz),	129° (Stöhr).
L'éther méthylique	»	101 (Perkin).	
L'éther diméthylique	»	38 (Eigel).	

De plus, la même analogie se remarque dans la solubilité, l'action des réactifs, la quantité d'eau de cristallisation des sels. Tous ces faits réunis me faisaient prévoir l'identité des deux acides. Toutefois, avant de conclure d'une façon définitive, je résolus de reprendre leur étude.

J'ai donc préparé ces deux acides en partant de sources certaines, puis j'ai fait un certain nombre de leurs dérivés, de fonctions variées, en opérant d'une façon identique à partir de chacun d'eux; enfin, j'ai comparé ces acides et leurs dérivés respectifs.

De cette comparaison ressort, comme on va le voir, l'identité manifeste de ces deux acides.

2. *Acide phlorétique.* — La phloridzine est le point de départ obligatoire pour la préparation de cet acide. La méthode suivie est celle de Hlasiwetz [1] avec quelques modifications de détail.

On prend :

Phloridzine	40g
Eau distillée..........................	300g

[1] *Jarhesb. u. d. Fortsch. d. Chem.*, p. 700; 1855.

On fait dissoudre à la chaleur du bain-marie, puis on ajoute 40g d'acide sulfurique au demi, et l'on maintient au bain-marie bouillant pendant 30 minutes. La phlorétine très peu soluble se sépare en un précipité volumineux.

On laisse refroidir, on essore à la trompe, et on lave à l'eau froide. Le rendement en phlorétine est théorique.

On dédouble ensuite cette phlorétine par l'hydrate de baryte en solution concentrée (Hlasiwetz employait la potasse).

Phlorétine	10g
Hydrate de baryte cristallisé	24
Eau distillée	40

On chauffe le mélange en tube scellé pendant 4 heures à 115°-120°. Après le refroidissement, le contenu du tube est acidulé par l'acide chlorhydrique, et agité avec l'éther qui enlève à la fois l'acide phlorétique et la phloroglucine (la phlorétine est, comme on sait, un éther phlorétique de la phloroglucine).

Le mélange de ces deux corps est bouilli avec de l'eau et du carbonate de chaux. La solution filtrée, est débarrassée de la phloroglucine par agitation avec de l'éther. On l'acidule alors par l'acide chlorhydrique, on concentre et on laisse cristalliser.

Les cristaux recueillis sont colorés. On les purifie par plusieurs cristallisations dans quatre ou cinq fois leur poids d'eau bouillante avec décoloration au noir animal

L'acide ainsi obtenu fond à 128° ; c'est le point de fusion indiqué par Hlasiwetz.

Acide hydroparacoumarique. — J'ai préparé cet acide par hydrogénation de l'acide paracoumarique, ce dernier étant retiré de l'aloès du Cap par un procédé indiqué par Hlasiwetz ([1]).

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CXXXV, p. 31.

On prend :

Aloès du Cap	500g
Lessive de soude	100
Eau distillée	1000

On dissout, on porte à l'ébullition pendant 30 minutes, on laisse refroidir et l'on filtre.

Après avoir acidulé par l'acide sulfurique à $\frac{1}{3}$, on agite avec de l'éther à plusieurs reprises. On décante ce dernier et on l'évapore; on a ainsi l'acide paracoumarique impur.

En opérant ainsi, la séparation de l'éther est très imparfaite; il se produit, en effet, une sorte d'émulsion due à la présence d'une substance amorphe, très légère, précipitée par l'acide sulfurique en même temps que l'acide paracoumarique.

Il est plus commode, quoique encore assez long, de filtrer le liquide acidulé par l'acide sulfurique. On épuise alors séparément, à l'éther, le liquide filtré et le précipité resté sur le filtre et desséché.

Pour purifier l'acide paracoumarique, on le fait cristalliser dans l'eau bouillante avec décoloration au noir animal.

Le produit ainsi obtenu fond à 206°.

1kg d'aloès ne fournit guère que 6g à 8g d'acide pur.

Cet acide est alors hydrogéné par l'amalgame de sodium et converti en acide hydroparacoumarique.

Acide paracoumarique	2g
Amalgame de sodium à 3 pour 100	20
Eau distillée	50

On met le tout dans une fiole d'Erlenmeyer au bain-marie pendant 1 heure; puis on porte à une douce ébullition pendant environ le même temps.

Après refroidissement, on acidule par l'acide sulfurique et l'on agite avec l'éther à plusieurs reprises.

L'éther évaporé abandonne un liquide sirupeux qui cristallise rapidement. On obtient du premier coup l'acide pur.

Il fond à 128°.

Avec ces deux acides, j'ai préparé alors une série de dérivés en opérant exactement de la même façon à partir de chacun d'eux.

1° *Acide bibromé*, $OH - C^6H^2Br^2 - C^2H^4 - CO^2H$. — On dissout 1g d'acide dans 50cm³ d'eau, puis on ajoute à cette solution, peu à peu et en agitant, une dissolution aqueuse de brome dans le bromure de potassium, jusqu'à léger excès, indiqué par une coloration jaune persistante.

Il se forme un précipité d'abord huileux qui cristallise bientôt. Aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

J'ai vérifié, par un dosage de brome, que j'avais bien affaire à un composé bibromé. Le dosage a été fait avec le dérivé de l'acide hydroparacoumarique.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^8Br^2O^3$.
Br pour 100........	49,11	49,38

Ce corps fond à 109°.

Il a été préparé par Stöhr [1] avec l'acide hydroparacoumarique ; il avait trouvé comme point de fusion 108°-109°.

Le dérivé correspondant de l'acide phlorétique avait été préparé, mais le point de fusion n'a pas été indiqué.

J'ai trouvé le même point de fusion pour les dérivés bibromés des deux acides.

2° *Acide biiodé*, $OH - C^6H^2I^2 - C^2H^4 - CO^2H$. — On dissout 0g,50 d'acide dans 25cm³ d'eau, on ajoute 2cm³ de lessive de soude, puis un excès notable d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

On laisse en contact pendant 15 minutes, et l'on précipite par une solution concentrée de bisulfite de soude.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXXV, p. 65.

Le précipité, d'abord résineux et adhérent aux parois du vase, cristallise bientôt.

On le purifie par dissolution dans la quantité strictement nécessaire de carbonate de soude, et reprécipitation par la solution concentrée de bisulfite de soude.

Il cristallise en aiguilles blanches, légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool méthylique.

Il fond à 162°, qu'il provienne de l'un ou de l'autre acide. J'ai dosé l'iode dans les dérivés des deux acides : les analyses sont concordantes.

Voici un résultat avec l'acide hydroparacoumarique diiodé.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^8I^2O^3$.
I pour 100..........	60,63	60,76

Ce corps n'avait pas été signalé jusqu'ici.

3° *Acide mononitré.*

$$(AzO^2)(OH).C^6H^3-C^2H^4-CO^2H.$$

On fait un mélange de 8 parties d'acide azotique (D = 1,39) avec 1 partie d'eau, et l'on y ajoute par petites quantités 1 partie d'acide, en évitant tout échauffement : le mieux est d'opérer dans la glace fondante. On précipite par l'eau.

On obtient ainsi des aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'eau bouillante, fondant à 90°.

Ce corps avait été préparé par Stöhr (¹) avec l'acide hydroparacoumarique; il avait trouvé comme point de fusion 90°,5.

Je l'ai préparé avec les deux acides en question et j'ai trouvé le même résultat dans les deux cas.

4° *Éther méthylique*, $CH^3O-C^6H^4-C^2H^4-CO^2H$.

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCXXV, p. 92.

— Dans 10^{cm^3} d'alcool méthylique, on dissout $0^g,50$ d'acide, 1^g de soude caustique et 2^g d'iodure de méthyle. La réaction se fait déjà à froid. On la termine en chauffant au bain-marie, au réfrigérant à reflux, pendant 30 minutes.

On ajoute alors 10^{cm^3} d'eau, on chasse l'alcool méthylique par évaporation, on acidule par l'acide chlorhydrique.

L'éther méthylique se précipite en lamelles incolores, ou qui deviennent telles après une cristallisation dans l'eau bouillante. Il est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau.

L'éther méthylique de l'acide hydroparacoumarique a été préparé par Perkin [1], qui a donné comme point de fusion 101°. L'éther méthylique de l'acide phlorétique a été préparé par Körner et Corbetta [2], qui ont trouvé 103° comme point de fusion.

J'ai trouvé 101° pour les dérivés méthyliques des deux acides;

5° *Éther éthylique :* $C^2H^5O - C^6H^4 - C^2H^4 - CO^2H$. — Dans 10^g d'alcool éthylique, on dissout $0^g,50$ d'acide, 1^g de soude caustique et 2^g de bromure d'éthyle, et l'on chauffe en tube scellé à 115°-120° pendant 2 heures.

Après refroidissement, on ajoute au contenu du tube 10^{cm^3} d'eau; on chasse l'alcool par évaporation au bain-marie, puis on précipite la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique.

L'acide se précipite légèrement coloré en jaune brun. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante et décoloration au noir animal.

Lamelles incolores, très peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'éther et l'alcool. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau.

---

(1) *Jarh. u. d. Forts. d. Chemie*, p. 792; 1877.
(2) *Berichte d. d. chem. Gesells.*, t. VII, p. 1732.

L'acide éthylhydroparacoumarique n'avait pas été préparé.

L'acide éthylphlorétique a été obtenu par Körner et Corbetta (*loc. cit.*), qui ont trouvé comme point de fusion 106°.

J'ai trouvé 104° avec les dérivés éthyliques des deux acides.

6° *Éther diméthylique* $CH^3O - C^6H^4 - C^2H^4 - CO^2CH^3$. — Dans 10^{cm^3} d'alcool méthylique, on dissout 1^g d'acide, $0^g,50$ de soude, 4^g d'iodure de méthyle. On chauffe en tube scellé à 115°-120°, pendant 2 heures.

Après refroidissement, on ajoute au contenu du tube un excès d'eau, qui précipite une huile légèrement colorée en brun que l'on enlève à l'éther. Après évaporation du dissolvant, le produit cristallise.

On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Lamelles brillantes, fondant à 38°.

Saponifié par la soude étendue, ce corps donne l'éther méthylique fondant à 101°, dont il a été question plus haut.

Cet éther diméthylique a été préparé par Eigel [1] avec l'acide hydroparacoumarique, et par Körner et Corbetta [2] avec l'acide phlorétique. Le point de fusion donné pour ces deux dérivés est le même (38°) et identique à celui que j'ai trouvé.

Comme on le voit, les deux acides phlorétique et hydroparacoumarique ont toujours donné des résultats identiques dans la préparation de ces six dérivés.

Le Tableau ci-après met bien en évidence l'identité des deux acides : la première colonne comprend les points de fusion donnés par les divers auteurs ; la deuxième, ceux que j'ai trouvés pour les composés que j'ai préparés moi-même.

---

[1] *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2533.

[2] *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1732.

Acide hydroparacoumarique.

L'acide	fond à	125° (Hlasiwetz), 129° (Stöhr).		128°
L'acide bibromé	»	107°-108° (Stöhr)	»	109
L'acide biiodé	»	»	»	162
L'acide nitré	»	90°,5 (Stöhr)..	»	90
L'éther méthylique	»	101° (Perkin)...	»	101
» éthylique	»	»	»	104
L'éther diméthylique	»	38° (Eigel)	»	38

Acide phlorétique.

L'acide	fond à	128° (Hlasiwetz)	....	128°
L'acide bibromé	»	»	....	109
L'acide biiodé	»	»	....	162
L'acide nitré	»	»	....	90
L'éther méthylique	»	103° (Körner et Corbetta).		101
» éthylique	»	106°	»	104
» diméthylique	»	38°	»	38

L'identité manifeste de l'acide phlorétique et de l'acide hydroparacoumarique fait disparaître l'anomalie, que j'avais signalée, de trois acides pour deux formules seulement prévues par la théorie.

Comme conséquence de cette identité, il résultait qu'une erreur s'était glissée dans les recherches qui avaient servi à établir les formules de ces deux acides, c'est-à-dire dans la synthèse de l'acide hydroparacoumarique à l'aide de l'acide cinnamique par Stöhr, ou dans celle de l'acide phlorétique à l'aide de l'acide atropique par Trinius. On ne pouvait admettre, en effet, que le même corps fût obtenu, par un processus identique, à partir de deux corps différents.

En examinant le travail de Stöhr, je remarquai que l'acide hydroparacoumarique, qu'il avait obtenu synthétiquement, avait été comparé, au point de vue de ses propriétés et de celles de ses dérivés, avec l'acide hydroparacoumarique obtenu par des méthodes différentes; l'identification était donc justifiée.

Trinius a mis moins de soin dans l'identification de son acide synthétique avec l'acide phlorétique de la phloridzine. Il s'est contenté d'en prendre le point de fusion, et de constater qu'il s'accordait avec celui de l'acide dont il avait en vue de faire la synthèse.

L'insuffisance des preuves fournies par Trinius, à l'appui de ses conclusions, m'a fait présumer que je trouverais là l'explication cherchée.

3. J'ai été ainsi conduit à reprendre le travail de Trinius. Je l'ai fait en suivant ses indications; partant de l'acide atropique, j'ai préparé successivement les corps suivants : acide hydratropique, acide paranitrohydratropique, acide paraamidohydratropique, et enfin l'acide paraoxyhydratropique.

Voici la marche suivie :

Acide hydratropique

$$C^6H^5 - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}.$$

On met dans un ballon :

Acide atropique	10g
Eau distillée	100
Amalgame de sodium à 4 pour 100..	200

On chauffe au bain-marie bouillant pendant 8 heures environ. Au bout de ce temps, le dégagement gazeux s'étant ralenti, on porte à une douce ébullition pendant 4 à 5 heures, en faisant refluer l'eau vaporisée. On sépare le mercure. Par acidulation avec l'acide chlorhydrique, l'acide hydratropique se sépare en un liquide que l'on enlève à l'éther. La solution éthérée est desséchée sur le chlorure de calcium. L'éther évaporé à l'air libre abandonne un liquide sirupeux qui est l'acide hydratropique.

Acide paranitrohydratropique

$$AzO^2_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}.$$

L'acide hydratropique est additionné goutte à goutte d'acide azotique fumant, jusqu'à ce que la coloration rouge brun, qui se produit au contact de l'acide azotique, cesse de se produire. On refroidit sous un courant d'eau pendant toute la durée de l'opération. Le mélange est ensuite abandonné à lui-même pendant 2 à 3 heures.

L'addition de 3^{cm^3} à 4^{cm^3} d'eau produit alors la précipitation d'un mélange d'acides ortho et paranitrohydratropiques (l'acide para prédomine), sous forme d'une masse gommeuse que l'on sépare par décantation des eaux mères acides.

On dilue le mélange des deux acides ortho et para dans un peu d'eau, et l'on ajoute de l'eau de baryte concentrée jusqu'à neutralisation à la phtaléine du phénol. Tout se dissout. On évapore à siccité au bain-marie, puis on reprend le résidu sirupeux par 1^{cm^3} ou 2^{cm^3} d'eau : le sel de baryum de l'acide paranitré cristallise.

On le débarrasse du sel de l'acide ortho par lavages à l'alcool absolu qui dissout ce dernier. On le dissout ensuite dans l'eau et par acidulation avec l'acide chlorhydrique; l'acide paranitré se précipite cristallisé.

Les quantités ci-dessus m'ont fourni $2^g,20$ d'acide paranitrohydratropique pur.

Acide p.-amidohydratropique

$$AzH^2_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CH^3 \end{matrix} \right. .$$

On délaie l'acide paranitré dans 20^{cm^3} d'acide chlorhydrique ($D = 1,18$), et l'on ajoute du zinc en grenailles par petites quantités.

Il se produit une vive réaction; l'acide paranitrohydratropique se dissout peu à peu. Lorsque cette dissolution est complète, on évapore au bain-marie l'excès d'acide chlorhydrique; il reste un mélange pâteux de chlorure de zinc et de chlorhydrate de l'acide paraamidé.

Je n'ai pas isolé ce dernier.

Acide paraoxyhydratropique

$$OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO^2H}{\diagdown CH^3}.$$

Le mélange pâteux obtenu ci-dessus est dissous dans 50^{cm^3} à 60^{cm^3} d'eau et additionné de 1^g de nitrite de soude. On laisse en contact 12 heures à froid. Il se produit un dégagement régulier de gaz; en même temps, la liqueur, d'abord incolore, rougit fortement, et il se sépare une matière résineuse noirâtre.

On chauffe ensuite à une douce température (60° à 70°) jusqu'à cessation de dégagement gazeux; on filtre et l'on épuise à l'éther.

Par évaporation spontanée, l'éther abandonne l'acide paraoxyhydratropique cristallisé, mais souillé d'impuretés très colorées.

On reprend par l'eau, on décolore au noir animal et l'on purifie par plusieurs cristallisations.

J'ai obtenu finalement $0^g,20$ d'acide paraoxyhydratropique très pur. Il fond à 130°. Trinius avait trouvé 129°, point de fusion très voisin de celui de l'acide phlorétique, 128°.

Néanmoins les deux acides ne sont pas identiques, comme l'avait cru Trinius; il n'y a là qu'une simple coïncidence. On s'en rend compte très facilement en préparant, comme je l'ai fait, le dérivé méthylique de cet acide paraoxyhydratropique.

Acide paraméthoxyhydratropique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO^2H}{\diagdown CH^3}.$$

Les $0^g,20$ d'acide paraoxyhydratropique dissous dans 10^{cm^3} d'alcool méthylique sont additionnés de $0^g,20$ de soude et d'un excès d'iodure de méthyle. On chauffe au réfrigérant à reflux pendant 2 heures. On ajoute 20^{cm^3} d'eau, on chasse l'alcool par évaporation, au bain-marie, et l'on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide ainsi obtenu fond à 57°, comme celui que j'ai préparé en partant de l'anéthol, tandis que l'acide méthylphlorétique fond à 101°; la distinction est des plus nettes.

Trinius n'avait donc pas poussé assez loin la comparaison entre son acide paraoxyhydratropique et l'acide phlorétique, et de ce fait ses conclusions sont erronées.

Dès lors, tous les faits demeurent en accord avec la théorie. Il n'existe bien que deux acides de formule $OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - C^2H^4 - CO^2H$.

L'un, $OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH^2 - CH^2 - CO^2H$, est l'acide hydroparacoumarique, comme cela résulte de la synthèse de Stöhr à partir de l'acide cinnamique. Cette formule est également celle de l'acide phlorétique, puisque ces deux acides sont identiques, ainsi que je l'ai montré par la comparaison de six de leurs dérivés de fonctions très diverses.

L'autre est l'acide paraoxhydratropique

$$OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

obtenu synthétiquement par Trinius à partir de l'acide atropique. Cet acide, identifié par ce savant avec l'acide phlorétique, en est nettement différent : son éther méthylique $CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$ fond à 57°, celui de l'acide phlorétique fond à 101°.

Si l'on se rappelle maintenant que l'acide dérivé de l'anéthol fond à 57° et qu'il doit avoir nécessairement l'une des deux formules

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

ou

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

on en déduit tout naturellement qu'il doit être l'acide paraméthoxyhydratropique.

Comme confirmation, il doit fournir par déméthylation,

au moyen de l'acide iodhydrique, un acide-phénol fondant à 130°; il en est ainsi, comme on le verra plus loin (*voir* Chapitre suivant : *Acide paraoxyhydratropique*).

4. La formule de constitution de l'aldéhyde obtenu par action de l'iode et l'oxyde de mercure sur l'anéthol, se trouve ainsi fixée, c'est l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases}CHO\\CH^3\end{cases}.$$

On peut représenter comme suit la série des transformations qui conduisent de l'anéthol à cet aldéhyde :

Dans une première phase, il se forme, comme nous l'avons vu, un composé d'addition de l'acide hypoiodeux avec l'anéthol

$$CH^3O - C^6H^4 - CHOH - CHI - CH^3,$$

ou

$$CH^3O - C^6H^4 - CHI - CHOH - CH^3.$$

Sous l'influence d'un excès d'oxyde de mercure, ce corps perd de l'acide iodhydrique et devient vraisemblablement

$$CH^3O - C^6H^4 - \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} - CH^3,$$

composé instable, qui se transforme immédiatement par transposition moléculaire en

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases}CHO\\CH^3\end{cases}.$$

Cette transformation, comme on le voit, n'est pas des plus simples et ne pouvait guère se prévoir *a priori*. Ce n'est pas celle non plus que j'avais admise tout d'abord.

Dans le but d'expliquer plus simplement la réaction, j'avais été conduit [1] à donner à l'anéthol la formule

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases}CH^2\\ \vert \\CH^2\end{cases}.$$

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 764.

Dans cette hypothèse, le composé d'addition avec l'acide hypoiodeux était

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2OH \\ \diagdown CH^2I\end{matrix},$$

qui par perte d'acide iodhydrique donnait transitoirement

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2 \diagup\end{matrix}O,$$

et finalement, par une transformation analogue à celle de l'oxyde d'éthylène donnant l'aldéhyde éthylique,

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Mais, depuis la publication de ces faits, MM. Béhal et Tiffeneau ([1]) en faisant réagir l'iodure de magnésium-éthyle sur l'aldéhyde anisique ont réalisé une nouvelle synthèse de l'anéthol qui confirme la formule

$$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CH^3.$$

D'autre part, on connaît des exemples de transformations analogues à celle qui donne l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

au moyen de l'oxyde interne

$$CH^3O - C^6H^4 - \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} - CH^3.$$

Il s'ensuit qu'il y a lieu d'abandonner mon hypothèse et de conserver à l'anéthol la chaîne propénylique ([2]).

A cette occasion, il n'est pas sans intérêt de signaler une autre transformation du même genre, à cause de la bizarrerie qu'elle présente lorsqu'on la compare à celle dont je viens de parler.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 561; 1901.

([2]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII.

MM. Béhal et Tiffeneau [1] ont obtenu par l'action de l'iodure de magnésium-méthyle sur l'anisate de méthyle un carbure de formule $CH^3O - C^6H^4 - C\begin{smallmatrix}\nearrow CH^2\\ \searrow CH^3\end{smallmatrix}$, l'isoestragol. Ce carbure traité, suivant la méthode que j'ai indiquée, par l'iode et l'oxyde jaune de mercure, se transforme en un acétone $CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - CO - CH^3$.

Si l'on met maintenant en regard les formules de l'anéthol et de l'isoestragol, et celles de l'aldéhyde et de l'acétone, qui en dérivent respectivement par la même réaction, soit :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CH^3\\ \downarrow \\ CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{smallmatrix}\nearrow CHO\\ \searrow CH^3\end{smallmatrix}\end{matrix}}_{\text{Anéthol}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}CH^3O - C^6H^4 - C\begin{smallmatrix}\nearrow CH^2\\ \searrow CH^3\end{smallmatrix}\\ \downarrow \\ CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - CO - CH^3\end{matrix}}_{\text{Isoestragol}}$$

il semblerait *a priori* beaucoup plus naturel, à ne considérer que les formules de constitution, de supposer que la vérité devrait être l'inverse de ce que l'expérience montre, c'est-à-dire que l'aldéhyde dérive de l'isoestragol, et l'acétone de l'anéthol.

Ces faits me semblent très suggestifs, et montrent combien sont parfois trompeuses les prévisions basées sur les formules de constitution.

CHAPITRE IV.

ALDÉHYDE PARAMÉTHOXYHYDRATROPIQUE. — ACIDE PARAMÉTHOXYHYDRATROPIQUE. — ACIDE PARAOXYHYDRATROPIQUE.

1. Aldéhyde paraméthoxyhydratropique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{smallmatrix}\nearrow CHO\\ \searrow CH^3\end{smallmatrix}.$$

Cet aldéhyde est le résultat final de l'action de l'iode et

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII; 4 mars 1901.

de l'oxyde jaune de mercure sur l'anéthol, comme nous l'avons vu précédemment.

Préparation. — On dissout 100^g d'anéthol dans 500^{cm^3} d'alcool à 96°, dans lequel on a préalablement délayé 150^g d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé. On ajoute de l'iode peu à peu en agitant constamment. On attend, avant de faire une nouvelle addition, que l'iode précédemment ajouté ait été absorbé. Cette absorption est très rapide, et l'oxyde jaune se convertit au fur et à mesure en biiodure.

En même temps, la liqueur s'échauffe notablement; on refroidit, s'il est nécessaire, sous un courant d'eau.

On arrête l'addition d'iode lorsqu'il cesse d'être absorbé Ce résultat est atteint, avec des produits purs, lorsqu'on a ajouté 172^g d'iode.

On laisse alors refroidir complètement, puis on sépare à la trompe le biiodure de mercure déposé; on le lave avec un peu d'alcool.

Les liqueurs alcooliques réunies sont ensuite précipitées par 2^l d'eau, dans lesquels on a dissous un peu d'iodure de potassium pour maintenir en dissolution le biiodure de mercure que l'alcool a retenu. S'il y a un petit excès d'iode, on l'élimine par l'acide sulfureux.

L'aldéhyde se sépare en un liquide incolore qu'on recueille par décantation. Pour le purifier, on le mélange avec un excès de solution de bisulfite de soude (à 30^g environ d'anhydride sulfureux pour 100^{cm^3}). La combinaison s'effectue généralement assez rapidement, et le tout se prend en masse avec un grand dégagement de chaleur. On fait dissoudre la combinaison bisulfitique dans 2^l d'eau chaude, et l'on filtre. L'aldéhyde-bisulfite de soude cristallise par refroidissement.

On régénère ensuite l'aldéhyde en ajoutant un excès de carbonate de soude à la solution aqueuse de la combinaison

bisulfitique et portant à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure.

En opérant en solution alcoolique, comme je viens de l'indiquer, on remarque que le liquide qui se dépose, lorsqu'on précipite par l'eau la solution alcoolique séparée du biiodure de mercure, ne se combine parfois que lentement au bisulfite de soude, alors que l'aldéhyde pur se combine immédiatement. C'est qu'en effet il se forme une certaine quantité de l'acétal de l'alcool éthylique avec l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, et cet acétal ne se décompose que lentement au contact du bisulfite de soude.

On peut éviter cette formation d'acétal en opérant en liqueur éthérée, comme il sera indiqué à l'étude de l'aldéhyde méthylène dioxyhydratropique (2e Partie, Chap. I).

L'essence d'anis vert, qui contient 80 à 90 pour 100 d'anéthol, peut remplacer économiquement l'anéthol pur pour cette préparation. Les autres composants de l'essence ne gênent pas notablement; ils sont aisément séparés de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, à l'aide de la combinaison bisulfitique facile à isoler et à purifier. Toutefois il est nécessaire d'agiter d'abord l'essence d'anis avec du bisulfite de soude, pour enlever les produits aldéhydiques qu'elle contient naturellement.

Pour obtenir l'aldéhyde chimiquement pur, il suffit de purifier par plusieurs cristallisations sa combinaison bisulfitique; on la lave ensuite à l'éther, et l'on décompose finalement par le carbonate de soude. Le liquide recueilli, lavé à l'eau, séché sur le sulfate de soude anhydre, a fourni à l'analyse des chiffres concordant avec la formule

$$C^{10}H^{12}O^{2}.$$

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{12}O^{2}$.
C pour 100.....	72,81	72,96	73,17
H pour 100....	7,50	7,43	7,32

Propriétés. — L'aldéhyde paraméthoxyhydratropique est un liquide incolore, inodore à froid, répandant à chaud des vapeurs très piquantes. Il est volatil avec la vapeur d'eau. Sa saveur est nauséeuse et brûlante.

Il est presque insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Sa densité à 15° est 1,069.

Il bout à 255°-256° (corr.) et peut être distillé à la pression ordinaire sans altération.

Les acides forts le résinifient ainsi que les alcalis en solution concentrée. L'ammoniaque s'y combine en donnant un produit cristallisé très instable. On obtient cette combinaison en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution de l'aldéhyde dans un mélange à parties égales d'éther sec et de pétrole léger (bouillant au-dessous de 80°). Il se fait un précipité blanc qui, isolé, perd rapidement de l'ammoniaque : une partie de l'aldéhyde est régénérée, et l'autre partie plus ou moins résinifiée.

Oxydé par l'oxyde d'argent, en milieu alcalin, l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique se transforme en l'acide correspondant. Avec l'acide chromique, il donne l'acétone $CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$.

On a vu au Chapitre précédent les raisons qui font attribuer, à l'aldéhyde en question, la formule de constitution

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CHO \\ CH^3 \end{cases}.$$

Combinaison bisulfitique de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique. — Le bisulfite de soude en solution concentrée donne aisément, avec l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, une combinaison cristallisée, très stable, qui peut être recristallisée dans l'eau sans décomposition. Ce composé est insoluble dans l'alcool et dans l'éther qui ne lui enlèvent pas d'aldéhyde. Il peut être chauffé à 100°, lorsqu'il est bien sec, sans se décomposer.

A 15°, 100 parties d'eau en dissolvent environ 5g. Lorsqu'on porte la solution à l'ébullition, elle se trouble; mais, par refroidissement immédiat, l'aldéhyde d'abord mis en liberté se recombine et la liqueur redevient limpide. L'ébullition prolongée détruit la combinaison. Les acides, les alcalis la détruisent également. Avec le carbonate de soude la décomposition n'est totale qu'à l'ébullition.

La solution aqueuse de la combinaison bisulfitique ne réagit pas immédiatement sur l'iode à froid; mais peu à peu (au bout de quelques heures), l'iode est absorbé et l'aldéhyde mis en liberté. Le chlorure de baryum la précipite en donnant la combinaison barytique correspondante.

En oxydant cette combinaison bisulfitique par le mélange sulfochromique, on obtient, avec de très bons rendements, le paraméthoxyacétophénone

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3;$$

c'est, je crois, le moyen le plus pratique de préparer ce corps.

La facilité de purification de cette combinaison bisulfitique m'a permis de m'en servir pour contrôler les résultats d'analyse fournis par l'aldéhyde. J'ai fait dans ce but de nombreux dosages de soufre et de sodium (le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryum après oxydation par le brome). La moyenne des résultats trouvés donne le chiffre théorique :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2.SO^3NaH$.
S pour 100	11,94	11,94
Na pour 100	8,57	8,57

Oxime de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique. — Cet oxime s'obtient, suivant la méthode classique, en additionnant la solution alcoolique de l'aldéhyde d'un petit excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et ajoutant la

quantité théorique de carbonate de soude nécessaire pour mettre l'hydroxylamine en liberté.

Mais on peut aussi faire la double décomposition de la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

On dissout 5^g de la combinaison bisulfitique dans 80^g d'eau; on ajoute $1^g,50$ de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution étant placée dans une ampoule à décantation, on y ajoute 30^{cm^3} d'éther et l'on agite de temps en temps. Après 3 ou 4 jours on décante l'éther et l'on évapore.

Le résidu est recristallisé dans l'éther additionné d'éther de pétrole.

L'oxime fond à 96°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le xylène; insoluble dans l'eau qui le dissout cependant un peu à l'ébullition.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2 = AzH$.
Az pour 100	7,73	7,82

2. **Acide paraméthoxyhydratropique**

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}.$$

En oxydant l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique par l'oxyde d'argent, en milieu alcalin, on obtient l'acide correspondant. On peut employer la soude ou la chaux; il m'a semblé que l'action est plus régulière avec cette dernière.

Préparation. — Les proportions de réactifs à employer sont réglées par l'équation

$$2C^{10}H^{12}O^2 + 2Ag^2O + CaO^2H^2 = (C^{10}H^{11}O^3)^2Ca + 2Ag^2 + 2H^2O.$$

On prépare d'abord l'oxyde d'argent en précipitant par la soude pure la quantité d'azotate d'argent correspondante. On lave avec soin cet oxyde par décantation de manière à enlever complètement l'excès de soude.

On prend alors $16^g,4$ (1^{mol}) d'aldéhyde qu'on dissout dans dix fois son volume d'alcool à 90°, on y ajoute 80^{cm^3} d'eau, puis l'oxyde d'argent lavé, encore humide, simplement égoutté.

D'autre part, on a préparé un lait de chaux avec un peu plus que la quantité théorique de chaux vive, environ 3^g dans 30^{cm^3} d'eau, et l'on ajoute ce lait de chaux par très petites portions à la solution d'aldéhyde.

L'oxydation se fait immédiatement et à froid.

Il est très important de faire les additions de lait de chaux, à intervalles assez éloignés, de manière à éviter une action trop vive qui entraîne la résinification d'une partie de l'aldéhyde. Avec les proportions ci-dessus, il ne faut pas moins de 2 heures pour achever la réaction, si l'on veut obtenir de bons rendements (on obtient aisément 80 pour 100).

On sépare alors, par filtration, l'argent réduit et l'excès de chaux.

On distille l'alcool, puis on acidule la liqueur résiduelle par l'acide chlorhydrique.

L'acide se précipite sirupeux, mais cristallise rapidement. Il est généralement mélangé d'une petite quantité d'un produit liquide, et aussi quelquefois d'un peu d'acétone $CH^3O_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-CO-CH^3$. On le redissout dans le carbonate de soude, et l'on reprécipite, après filtration, par l'acide chlorhydrique.

Pour l'avoir tout à fait pur, on peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante, dans laquelle il est un peu soluble. Il est plus avantageux d'employer l'éther de pétrole bouillant qui le dissout plus abondamment, et le laisse cristalliser presque en totalité par refroidissement.

On l'obtient, en cristaux assez volumineux, en abandonnant, à une évaporation très lente, sa solution dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole.

L'analyse de cet acide lui assigne la formule $C^{10}H^{12}O^3$, qui en fait un acide correspondant à l'aldéhyde précé-

dent :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$.
C pour 100.....	66,60	66,90	66,67
H pour 100....	6,58	6,79	6,67

Le titrage à l'eau de baryte, avec la phtaléine comme indicateur, m'a donné comme équivalent 180,3 (théorie pour $C^{10}H^{12}O^3 = 180$).

Propriétés. — Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide ($0^g,3$ à $0^g,4$ pour 100 à 15°), un peu plus dans l'eau bouillante ; très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine ; très peu soluble dans l'éther de pétrole froid, beaucoup plus à chaud.

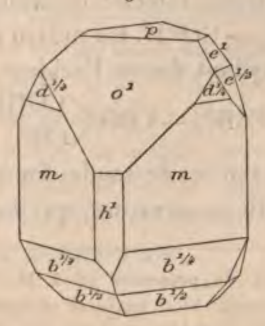
Il fond à 57° (son isomère l'acide méthylhydroparacoumarique ou acide méthylphlorétique fond à 101°).

Il cristallise dans le système clinorhombique (Wyrouboff) (*fig.* 1).

Faces :

p (001), h^1 (100), m (110), o^1 (101),
a^1 ($\bar{1}01$), e^1 (011), $e^{\frac{1}{2}}$ (021), $b^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}11$),
$b^{\frac{1}{4}}$ (221), $d^{\frac{1}{4}}$ (221).

Fig. 1.



La face a^1 est rare.

$$1,0554 : 1 : 0,9667, \qquad \gamma = 75°26'.$$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1	(001 100)......	»	104°.34′
po^1	(001 101)......	144°.14′	144.24
pa^1	(001 $\bar{1}$01)......	130.57	»
mh^1	(110 100)......	134.24	134.26
mm	(1$\bar{1}$0 110)......	88.48	»
pe^1	(001 011)......	136.54	136.50
$pe^{\frac{1}{2}}$	(001 021)......	118. 7	118. 2
$d^{\frac{1}{4}}p$	(221 001)......	119.31	119.30
$b^{\frac{1}{2}}p$	($\bar{1}$11 001)......	»	120.50
$b^{\frac{1}{4}}p$	($\bar{2}$21 001)......	101.50	101.50
$b^{\frac{1}{4}}a^1$	($\bar{2}$21 $\bar{1}$01)......	»	141.27

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. La bissectrice aiguë positive fait un angle de 57° avec l'axe vertical dans γ aigu.

$$2V = 77°58', \qquad \beta = 1,503.$$

Biréfringence très forte; dispersion notable $\rho > v$ [1].

Oxydé par le mélange chromique, il donne le paraméthoxyacétophénone.

Le permanganate de potassium, en milieu acide, oxyde au maximum la chaîne latérale et donne l'acide anisique $CH^3O_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-CO^2H$. En milieu alcalin, et à froid, le même agent oxydant donne l'acide *p*.-méthoxyatrolactique $CH^3O_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-COH\langle^{CO^2H}_{CH^3}$ (*voir* Chap. VI).

La solution de son sel de soude donne avec les réactifs généraux les réactions suivantes, qui donneront une idée

(1) Je suis heureux de présenter ici à M. Wyrouboff tous mes remerciements, pour avoir bien voulu se charger des déterminations cristallographiques de cet acide, ainsi que de celles de l'acide méthylène-3.4 dioxyhydratropique, que l'on trouvera plus loin (IIe Partie, Chap. I).

de la solubilité des sels que forme cet acide avec les métaux ordinaires :

Une telle solution, contenant 1g d'acide pour 500cm³ d'eau,

Précipite par l'azotate d'argent; le précipité se redissout à chaud,

Précipite par le sulfate de cuivre,

Précipite par l'azotate mercureux,

Précipite par le perchlorure de fer; la liqueur chauffée s'éclaircit, prend une couleur rouge comme avec un acétate. Elle ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb.

Une solution à 1g d'acide pour 200cm³ d'eau précipite par l'acétate neutre de plomb; le précipité se redissout à l'ébullition.

Une solution à 1g d'acide pour 50cm³ d'eau précipite par l'acétate neutre de plomb; le précipité ne se redissout pas à l'ébullition. Elle ne précipite pas par les chlorures de calcium, de baryum, de zinc et de magnésium.

Sel ammoniacal $C^{10}H^{11}O^3AzH^4$. — On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée de l'acide. Il se dépose aussitôt en petites lamelles cristallines.

Ce sel est très soluble dans l'eau; sa solution n'est pas stable, elle perd de l'ammoniaque, lentement à l'air libre, très rapidement à la température du bain-marie.

Sel de sodium $C^{10}H^{11}O^3Na + 2H^2O$. — S'obtient en saturant une certaine quantité d'acide par la quantité correspondante de solution de soude pure; on concentre jusqu'au double du poids de l'acide employé et on laisse cristalliser par évaporation spontanée à l'air libre. Il reste quelquefois en sursaturation.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}O^3Na + 2H^2O$.
Na pour 100.....	9,64	9,66
H^2O »	15,09	15,12

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, mais non hygroscopique ; il est aussi très soluble dans l'alcool.

On peut l'obtenir cristallisé anhydre, en dissolvant le sel sec dans l'alcool absolu et ajoutant de l'éther jusqu'à trouble persistant ; il cristallise aussitôt en fines aiguilles incolores de formule $C^{10}H^{11}O^3Na$.

Sel de calcium $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ca + 2H^2O$. — On sature l'acide en solution aqueuse par le carbonate de chaux. On filtre et on laisse évaporer à l'air libre.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ca + 2H^2O$.
Ca pour 100......	9,26	9,22
H^2O »	8,32	8,29

La solubilité du sel dans l'eau à 15° est d'environ 6 pour 100, calculé en sel hydraté. Il est très soluble dans l'alcool : 8g se dissolvent aisément au bain-marie dans 40cm³ d'alcool à 90°. Le sel qui cristallise de cette solution par refroidissement a le même aspect et la même proportion d'eau de cristallisation que celui qui se dépose des solutions aqueuses.

Sel de cuivre $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cu$. — En ajoutant un sel de cuivre soluble, azotate ou sulfate, à la solution du sel de soude de l'acide paraméthoxyhydratropique, on obtient un précipité vert qui, séché à l'air libre, répond à la formule $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cu$.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cu$.
Cu pour 100......	15,10	14,96

Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'eau froide. Précipité en liqueur peu diluée, il paraît amorphe. Pour l'obtenir cristallisé, il faut effectuer la précipitation en liqueurs diluées aux environs de la limite de solubilité ; ou bien laisser refroidir lentement sa solution aqueuse saturée à l'ébullition. Il se dépose alors une petite quan-

tité (car il est très peu soluble, même dans l'eau bouillante) de petites sphérules vertes formées d'aiguilles microscopiques groupées autour d'un centre.

Sel de plomb $(C^{10}H^{11}O^3)^2Pb + H^2O$. — Par double décomposition entre l'acétate neutre de plomb et le sel de soude de l'acide paraméthoxyhydratropique, on obtient un précipité blanc, cristallisé en fines aiguilles, répondant à la formule $(C^{10}H^{11}O^3)^2Pb + H^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{11}O^3)^2Pb + H^2O$.
Pb pour 100.....	35,27	35,50
H^2O »	3,13	3,09

Ce sel est très peu soluble dans l'eau froide, notablement plus soluble dans l'eau bouillante.

Sel d'argent $C^{10}H^{11}O^3Ag$. — S'obtient par double décomposition avec l'azotate d'argent et le sel de soude de l'acide paraméthoxyhydratropique. Il est anhydre, peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante.

	Trouvé.	Calculé.
Ag pour 100......	37,52	37,63

Dédoublement de l'acide inactif en isomères optiques. — La formule $CH^3O - C^6H^4 - CH \begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}$, démontrée pour l'acide paraméthoxyhydratropique, fait prévoir pour ce corps l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire, puisqu'elle contient un carbone asymétrique.

L'acide, obtenu comme il a été indiqué, est nécessairement inactif : il n'en saurait être autrement, car il n'y a aucune raison pour que l'un des isomères se forme seul ou en plus grande proportion que l'autre. Mais il est facile de montrer que le corps en question n'est inactif que par compensation, et qu'il peut être dédoublé en isomères actifs.

Si, en effet, on prépare le sel de morphine, soit par dissolution, à l'ébullition, de la morphine dans la solution aqueuse de l'acide, soit par double décomposition entre le chlorhydrate de morphine et le sel de soude de l'acide inactif, la portion du sel de morphine qui se précipite est différente, au point de vue des propriétés optiques, de celle qui est restée dissoute. L'acide que l'on retire de l'une ou de l'autre est actif sur la lumière polarisée; l'acide retiré de la portion précipitée dévie à gauche.

On peut arriver à obtenir cet acide gauche à l'état de pureté par des cristallisations suffisamment répétées du mélange des sels de morphine.

Voici un exemple des opérations nécessaires pour arriver à ce résultat. On prend :

Acide paraméthoxyhydratropique inactif.	40 g
Carbonate de soude pur et sec.........	11,75
Morphine cristallisée...................	67,40
Eau distillée..........................	1000
Acide chlorhydrique...	quantité suffisante pour dissoudre la morphine.

On dissout d'une part le carbonate de soude dans 100^{cm^3} d'eau, on ajoute l'acide paraméthoxyhydratropique.

D'autre part, on met dans un matras la morphine et les 900^{cm^3} d'eau restant, on chauffe au bain-marie et l'on ajoute avec précaution l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation.

Les deux solutions sont ensuite mélangées et abandonnées à la cristallisation.

Première cristallisation. — Le lendemain, on recueille les cristaux déposés; on les essore à la trompe. Après dessiccation à l'air libre, ils pèsent 33^g.

On en prélève 2^g pour déterminer le pouvoir rotatoire de l'acide combiné.

Pour cela, ces 2^g sont dissous dans 30^{cm^3} d'eau chaude et précipités par l'ammoniaque en léger excès; on élimine

ainsi la morphine. On filtre, on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on enlève à l'éther l'acide paraméthoxyhydratropique ainsi mis en liberté.

L'acide recueilli, après évaporation de l'éther, a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -49^\circ 20'.$$

Je fais remarquer ici, une fois pour toutes, que les déterminations de pouvoir rotatoire effectuées avec l'acide paraméthoxyhydratropique ont toutes été faites avec des solutions dans l'alcool à 96°, à cause de la trop faible solubilité de l'acide dans l'eau. La concentration des solutions dans les diverses expériences a un peu varié, mais dans des limites qui, comme je m'en suis assuré, n'avaient pas d'influence sur les résultats.

J'ai repris alors les 31^g de sel de morphine de la première cristallisation et les ai soumis à de nouvelles cristallisations, en prenant après chacune le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide resté dissous. Lorsque les eaux mères de deux cristallisations successives ont donné un acide ayant le même pouvoir rotatoire, aux erreurs d'observation près, j'ai considéré l'acide ainsi isolé comme pur.

Voici, en résumé, les résultats des cristallisations effectuées :

Deuxième cristallisation. — On dissout, à l'ébullition, les 31^g de sel de morphine de la première cristallisation dans 155^{cm^3} d'eau. Après refroidissement complet (5 à 6 heures de repos) on recueille les eaux mères et l'on en extrait l'acide comme il a été indiqué plus haut : c'est-à-dire précipitation de la morphine par l'ammoniaque, filtration, acidulation par l'acide chlorhydrique et épuisement à l'éther.

L'acide ainsi isolé a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = +7^\circ 34'.$$

Troisième cristallisation. — Les cristaux séparés dans l'opération précédente sont dissous à l'ébullition dans 150cm³ d'eau. Ensuite, même traitement que dans la deuxième cristallisation.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -26°18'.$$

Quatrième cristallisation. — Même traitement.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -42°2'.$$

Cinquième cristallisation. — Même traitement.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -53°26'.$$

Sixième cristallisation. — Même traitement.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -65°19'.$$

Septième cristallisation. — Le résidu de la sixième cristallisation a été redissous dans 120cm³ seulement d'eau bouillante.

Pour le reste, même traitement que dans les cristallisations précédentes.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -65°32'.$$

Huitième cristallisation. — Même traitement.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -66°40'.$$

Neuvième cristallisation. — Même traitement.

L'acide retiré des eaux mères a un pouvoir rotatoire

spécifique

$$\alpha_D = -68^\circ 14'.$$

En examinant alors les cristaux déposés dans cette dernière cristallisation, j'ai trouvé, pour l'acide que j'en ai isolé, un pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = -67^\circ 34'$, c'est-à-dire plus faible que celui de l'acide retiré des eaux mères. Cette différence, anormale en apparence, s'explique par l'erreur d'observation inhérente à l'examen polarimétrique. En effet, les quantités d'acide, sur lesquelles j'ai opéré, me donnaient des déviations variant de $1^\circ 20'$ à 2°. Comme l'erreur absolue d'une observation polarimétrique n'est pas moindre de une à deux minutes, on voit que l'erreur relative qui en résulte pour une observation de $1^\circ 20'$ à 2° suffit à expliquer la différence de $40'$ entre les deux pouvoirs rotatoires en question.

Une autre série de cristallisations faite avec les portions d'acide, déviant à gauche, retirées des eaux mères des cristallisations précédentes, m'a conduit, en suivant la même marche, à un acide de pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -67^\circ 40'.$$

Je considère donc ce chiffre comme voisin du vrai pouvoir rotatoire de l'acide paraméthoxyhydratropique; l'erreur probable ne doit pas dépasser un demi-degré.

Une bonne confirmation eût été la détermination du pouvoir rotatoire de l'isomère droit. Je n'ai pu réussir à l'isoler au moyen des cristallisations des sels de morphine, le sel gauche ne s'éliminant jamais totalement. Le mélange le plus dextrogyre que j'ai obtenu n'avait qu'un pouvoir rotatoire de $+55^\circ$.

J'ai pensé alors à employer un alcaloïde de pouvoir rotatoire de sens inverse de celui de la morphine, dans l'espoir que le sel le moins soluble fût ici le sel de l'acide droit : j'ai essayé dans ce but la cinchonine. Mais les sels que forme cette base avec l'acide paraméthoxyhy-

dratropique sont à peu près totalement insolubles, et de plus cristallisent très mal ; de telle sorte que cet essai n'a pas été plus heureux que le premier.

Acide paraméthoxyhydratropique gauche. — L'acide gauche a le même point de fusion 57° et d'une façon générale les mêmes propriétés que l'acide inactif.

J'ai choisi comme pouvoir rotatoire, dans l'alcool à 96°, le chiffre 67° 40', parce que c'est celui qui résultait de l'observation la plus considérable (près de 4°); l'erreur possible atteint donc au plus un demi-degré.

Les sels de cet acide ont un pouvoir rotatoire faible et de sens inverse de celui de l'acide.

Le sel de soude, considéré comme anhydre, et en solution aqueuse, a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = +3°27'.$$

Le sel de chaux, dans les mêmes conditions, accuse un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = +1°33'.$$

Je ferai remarquer en outre que ces sels ont les mêmes propriétés physiques et la même quantité d'eau de cristallisation que les sels correspondants de l'acide inactif.

Il résulte de tous ces faits qu'il n'y a pas, jusqu'à présent, de raison suffisante pour admettre que l'acide paraméthoxyhydratropique inactif soit un véritable racémique par combinaison, comme l'acide tartrique racémique, plutôt qu'un simple mélange à parties égales d'acides droit et gauche.

3. Acide paraoxyhydratropique

$$OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}.$$

Cet acide est isomère de l'acide hydroparacoumarique $OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH^2 - CH^2 - CO^2H$ et aussi de l'acide phlorétique, ces deux derniers n'étant qu'un seul et même

poration spontanée; il laisse comme résidu l'acide paraoxyhydratropique cristallisé.

Les eaux mères acides et les eaux de lavage contiennent encore une quantité notable de produit. On les épuise par de nouvelles agitations avec l'éther, répétées autant qu'il est nécessaire.

L'acide ainsi obtenu est sensiblement pur: on achève de le purifier en le dissolvant dans 4 à 5 fois son poids d'eau chaude et laissant cristalliser.

L'analyse confirme la formule $C^9H^{10}O^3$, prévue *a priori*.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{10}O^3$.
C pour 100	64,83	65,06
H pour 100	6,04	6,02

Le titrage à l'eau de baryte, en présence de phtaléine, donne comme équivalent 166,1 (théorie pour $C^9H^{10}O^3$ monobasique : 166).

Le poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie en solution aqueuse à 2 pour 100, a été trouvé de 164,5 (théorie : 166).

Propriétés. — L'acide paraoxyhydratropique cristallise en prismes incolores, anhydres, fondant à 130°.

Il est assez soluble dans l'eau froide (2,50 pour 100 environ à $t = 12°$), très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther; peu soluble dans le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

La solution aqueuse est colorée en rouge, au bout de peu de temps, par le suc de *Russula delica* Fries; cette coloration rappelle beaucoup celle que donne la tyrosine avec le même réactif, mais elle s'en distingue en ce qu'elle ne devient pas noire (l'acide hydroparacoumarique ou phlorétique donne également cette coloration rouge).

La solution aqueuse saturée à froid précipite par l'acé-

tate neutre de plomb et par l'azotate mercureux; elle ne précipite pas par l'azotate d'argent. Le perchlorure de fer la colore en gris verdâtre, sans précipité.

Une solution contenant, pour 100^{cm^3}, 1^g d'acide paraoxyhydratropique exactement saturé par la soude, précipite par l'acétate neutre de plomb, par l'azotate mercureux, par l'azotate d'argent (lentement).

Une solution à 1^g de sel de soude pour 10^{cm^3} précipite par le sulfate de cuivre; ne précipite pas par le chlorure de calcium, par le chlorure de baryum, par le chlorure de zinc (différence avec l'acide hydroparacoumarique dont le sel de zinc est soluble dans 130 fois son poids d'eau).

Sel de sodium $C^9H^9O^3Na + 3H^2O$. — On sature exactement, par la soude pure, la solution aqueuse de l'acide; on concentre à consistance sirupeuse, et l'on abandonne à la cristallisation.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^9O^3Na + 3H^2O$.
H^2O pour 100...........	22,31	22,34
Na pour 100.............	9,57	9,50

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, mais non hygroscopique; il est aussi très soluble dans l'alcool. Maintenu à 120°, il perd ses 3^{mol} d'eau de cristallisation.

Sel de calcium. — Lorsqu'on sature une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de chaux, puis qu'on filtre, la liqueur abandonnée à l'évaporation laisse un résidu sirupeux que je n'ai pu réussir à faire cristalliser, ni à l'air libre, ni dans le vide.

Sel de baryum $(C^9H^9O^3)^2Ba$. — S'obtient en saturant par l'eau de baryte la solution aqueuse de l'acide paraoxyhydratropique; le sel cristallise par évaporation spontanée de sa solution à l'air libre.

Il est anhydre et très soluble dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^9O^3)^2Ba$.
Ba pour 100............	29,51	29,34

Sel de cuivre $(C^9H^9O^3)^2Cu$. — On le prépare par double décomposition entre le sel de soude correspondant et le sulfate de cuivre.

Il cristallise en aiguilles vert foncé, anhydres, peu solubles dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^9O^3)^2Cu$.
Cu pour 100............	16,11	16,24

Acide paraoxyhydratropique bibromé

$$OH_{(1)} - C^6H^2Br^2_{(4)} - CH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

On dissout 2g d'acide dans 200cm³ d'eau; on ajoute, peu à peu et en agitant, du brome dissous dans une solution de bromure de potassium, jusqu'à légère coloration persistante. L'acide bibromé, peu soluble, se précipite. On ajoute une trace de bisulfite de soude pour enlever l'excès de brome, puis on filtre pour recueillir le dérivé bibromé cristallisé.

S'il n'est pas suffisamment pur, on peut le dissoudre dans la quantité suffisante de carbonate de soude, et le reprécipiter par addition d'un léger excès de solution concentrée de bisulfite de soude.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^8Br^2O^3$.
Br pour 100............	49,04	49,38

L'acide paraoxyhydratropique bibromé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 115°.

Lorsqu'on le titre à l'eau de baryte avec la phtaléine comme indicateur, il se comporte comme un acide bibasique : j'ai trouvé, en effet, comme équivalent 162, tandis que le chiffre théorique pour $C^9H^8Br^2O^3$ monobasique est exactement le double, 324.

Toutefois, on ne peut pas isoler le sel de baryum correspondant; lorsqu'on laisse la solution, neutralisée à la

Acide paraéthoxyhydratropique

$$C^2H^5O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases}CO^2H\\CH^3\end{cases}.$$

On fait dissoudre $0^g,50$ d'acide paraoxyhydratropique dans 10^{cm^3} d'alcool éthylique, on ajoute 1^g de soude caustique et 2^g de bromure d'éthyle et l'on chauffe le tout en tube scellé à 115°-120° pendant 2 heures.

Après refroidissement, on ajoute au contenu du tube 10^{cm^3} d'eau; on chasse l'alcool par évaporation au bain-marie et l'on acidule par l'acide chlorhydrique. L'acide paraéthoxyhydratropique se dépose cristallisé. Comme il est généralement un peu coloré, on le purifie par cristallisations dans l'eau bouillante.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$.
C pour 100.............	67,95	68,04
H pour 100.............	7,28	7,22

Le titrage par l'eau de baryte avec la phtaléine comme indicateur a donné 194,2 (théorie : 194).

Cet acide fond à 68°.

Il est très peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud; très soluble dans l'alcool et l'éther.

D'une façon générale, ses propriétés et celles de ses sels sont très voisines de celles de l'acide paraméthoxyhydratropique et des sels de cet acide, ce qui me dispense d'insister.

Acide paraoxyhydratropique gauche. — L'acide paraoxyhydratropique possède un carbone asymétrique et, par suite, est susceptible d'être dédoublé en isomères optiquement actifs.

On peut employer pour ce dédoublement le même procédé que pour l'acide paraméthoxyhydratropique, c'est-à-dire les cristallisations répétées des sels de morphine. C'est le sel de l'acide gauche qui, dans ce cas, est aussi le moins soluble.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé avec l'acide préparé au moyen de l'acide paraméthoxyhydratropique gauche; j'ai trouvé $\alpha_D = -71°$ pour une solution aqueuse à 2 pour 100; ce chiffre comporte une approximation de 1° à cause des faibles quantités sur lesquelles j'ai opéré.

L'acide droit n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

L'acide gauche paraît posséder toutes les propriétés de l'acide inactif; son sel de soude renferme également 3^mol d'eau de cristallisation comme celui de l'acide inactif.

En terminant l'étude de cet acide, je crois utile de rapprocher en un Tableau les points de fusion de quelques-uns de ses dérivés, pour les mettre en regard de ceux de son isomère, l'acide hydroparacoumarique ou phlorétique.

Acide paraoxyhydratropique.

L'acide fond à	130°
L'éther méthylique	57
L'éther éthylique	68
L'acide bibromé	115
L'acide biiodé	149

Acide hydroparacoumarique ou phlorétique.

L'acide fond à	128
L'éther méthylique	101
L'éther éthylique	104
L'acide bibromé	109
L'acide biiodé	162

Ajoutons, aux différences très nettes montrées par ce Tableau, la différence de solubilité des sels de zinc citée précédemment, et enfin le pouvoir rotatoire qu'il est facile de mettre en évidence dans l'acide paraoxyhydratropique ou ses éthers. On voit qu'on a de nombreux éléments pour distinguer ces deux isomères, que leurs points de fusion, considérés seuls, pourraient faire confondre.

CHAPITRE V.

PASSAGE DE L'ANÉTHOL A L'ACIDE ANISIQUE PAR CINQ OXYDATIONS SUCCESSIVES. CARACTÉRISATION DE LA CHAINE LATÉRALE PROPÉNYLIQUE.

Nous avons vu dans les Chapitres précédents que l'anéthol, traité par l'iode et l'oxyde de mercure, donne l'aldéhyde

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH \begin{cases} CHO \\ CH^3. \end{cases}$$

Cette réaction aboutit en définitive à une oxydation de l'anéthol, qui a fixé 1[at] d'oxygène. Le composé $C^{10}H^{12}O$ est devenu $C^{10}H^{12}O^2$, et la réaction peut s'écrire, en faisant abstraction des termes intermédiaires,

$$C^{10}H^{12}O + HgO + I^2 = C^{10}H^{12}O^2 + HgI^2.$$

Cet aldéhyde, oxydé par l'oxyde d'argent en milieu alcalin, nous a donné l'acide

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH \begin{cases} CO^2H \\ CH^3. \end{cases}$$

Si l'on continue l'oxydation de la chaîne latérale par l'action du mélange chromique, on obtient le paraméthoxyacétophénone

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CO - CH^3.$$

Cet acétone, à son tour, soumis à l'action du permanganate de potassium en milieu alcalin, donne l'acide acétone paraméthoxyphénylglyoxylique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CO - CO^2H.$$

Enfin, le permanganate de potassium, agissant en milieu acide sur cet acide acétone, conduit à l'acide anisique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CO^2H,$$

dernier terme d'oxydation de la chaîne latérale propénylique.

Pendant toute l'opération, il se dégage une odeur très manifeste d'aldéhyde anisique.

Lorsque le liquide est suffisamment refroidi, on l'épuise à l'éther.

Ce dernier est lavé à l'eau, puis avec une solution faible de carbonate de soude pour enlever des traces d'acide anisique. On termine par un nouveau lavage à l'eau, on dessèche et l'on évapore; il reste, comme résidu, le paraméthoxyacétophénone qui cristallise aussitôt.

Le produit est généralement coloré, un peu verdâtre; on le purifie par cristallisations dans l'éther de pétrole qui le dissout à l'ébullition et l'abandonne par refroidissement.

	Trouvé.		Calculé pour $C^9H^{10}O^2$.
C pour 100..	72,45	72,25	72,00
H pour 100..	6,77	6,71	6,66

Il fond à 38°. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, la benzine; insoluble dans l'eau froide, il se dissout un peu dans l'eau bouillante. Il ne forme pas de combinaison avec le bisulfite de soude.

Ce corps avait déjà été obtenu antérieurement par l'action du chlorure acétique sur l'anisol, en liqueur sulfocarbonée et en présence de chlorure d'aluminium ([1]).

Acide paraméthoxyphénylglyoxylique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CO - CO^2H.$$

Cet acide a été préparé pour la première fois par Garelli ([2]) par l'action du permanganate de potassium en liqueur alcaline sur l'anéthol; il se forme simultanément de l'acide anisique, qui ne se produit pas en opérant comme je vais l'indiquer.

L'oxydation du paraméthoxyacétophénone, par le per-

([1]) GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 1202.

([2]) *Gaz. chim. ital.*, t. XX, p. 693.

manganate de potassium en liqueur alcaline, produit régulièrement cet acide avec un rendement très élevé.

On dissout à chaud 20^g de permanganate de potassium dans 300^{cm^3} d'eau, on ajoute 15^{cm^3} de lessive de soude, et on laisse refroidir. On ajoute alors 4^g de paraméthoxyacétophénone et l'on agite de temps en temps pendant 12 heures en maintenant le vase où s'opère la réaction dans un bain d'eau froide pour empêcher la température du mélange de s'élever. L'élévation de la température peut, en effet, conduire l'oxydation jusqu'à l'acide anisique.

Lorsque l'acétone a disparu, on ajoute un peu de bisulfite de soude pour détruire le manganate; on filtre et, après acidulation par l'acide chlorhydrique, on épuise à l'éther. Ce dernier, lavé à l'eau et évaporé, abandonne l'acide acétone sensiblement pur.

Le titrage à l'eau de baryte, en présence de phtaléine, m'a donné comme équivalent 181

(Théorie pour $CH^3O - C^6H^4 - CO - CO^2H = 180$).

Comme contrôle, j'ai recueilli le sel de baryum formé, qui est peu soluble, et après dessiccation j'ai dosé le baryum à l'état de sulfate.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^7O^4)^2Ba$.
SO^4Ba pour 100......	46,87	47,05

Le point de fusion 88°-89° de l'acide séché sur l'acide sulfurique coïncide avec celui donné par Garelli (*loc. cit.*); le corps présente également les solubilités indiquées par cet auteur. Il est un peu soluble dans l'eau froide (environ $1^g,70$ à la température de 12°), notablement soluble dans l'eau bouillante; très soluble dans l'alcool, l'éther, peu dans la benzine; presque insoluble à froid dans l'éther de pétrole, légèrement à chaud.

Les propriétés suivantes n'avaient pas été signalées.

Il cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd assez rapidement à la température ordinaire. Quand il n'est pas effleuri, il fond aux environs de 40°; le point de fusion est difficile à préciser à cause de la rapidité avec laquelle il se déshydrate.

Maintenu à la température de 50° à 60°, il se sublime lentement en flocons lanugineux très légers.

L'acide, exposé à l'air et à la lumière, jaunit et s'altère; le produit altéré ne se dissout plus que partiellement dans l'éther; il laisse un résidu jaunâtre, amorphe.

Les propriétés acides de ce corps sont plus énergiques que celles des acides organiques ordinaires, comme le montrent les réactions suivantes. La solution aqueuse, saturée à la température ordinaire, précipite l'azotate d'argent, l'azotate mercureux, l'acétate de plomb, le réactif sulfomercurique de Denigès [1].

Le déplacement de l'acide azotique par l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique est limité par l'action inverse, un excès d'acide azotique redissolvant le précipité d'abord formé.

La solution aqueuse à $\frac{1}{500}$ de l'acide, exactement saturé par la soude, précipite par le réactif de Denigès.

La solution à $\frac{1}{250}$ précipite par l'azotate d'argent, par l'azotate mercureux.

La solution à $\frac{1}{100}$ précipite par le chlorure de baryum, par l'acétate neutre de plomb.

La solution à $\frac{1}{50}$ précipite par le sulfate de cuivre.

La solution à $\frac{1}{10}$ précipite par le chlorure de calcium. Le sulfate de magnésie et les sels de potassium ne la précipitent pas.

Sel de sodium $C^9H^7O^4Na + H^2O$. — On l'obtient en neutralisant exactement par la soude une solution aqueuse

---

(1) Ce réactif est préparé en dissolvant 50^g d'oxyde jaune de mercure dans 200^{cm^3} d'acide sulfurique et assez d'eau pour compléter 1^l de solution.

CHAPITRE VI.

Acide paraméthoxyatrolactique.

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - COH\langle{}^{CO^2H}_{CH^3}.$$

L'acide paraméthoxyhydratropique décrit antérieurement (Chap. IV), soumis à l'action du permanganate de potassium en milieu alcalin, donne l'acide paraméthoxyatrolactique. C'est là du reste un procédé général de formation d'une fonction alcool tertiaire sur un acide de formule générale $R - CH\langle{}^{CO^2H}_{CH^3}$; et c'est aussi le procédé employé par Ladenburg (1) pour préparer l'acide atrolactique à l'aide de l'acide hydratropique.

J'ai modifié la proportion du réactif ainsi que la température de l'opération indiquées par Ladenburg pour l'acide hydratropique, et j'ai ainsi obtenu un acide plus pur et un rendement plus élevé. Lorsque, en effet, on opère dans les conditions indiquées par ce savant, outre l'acide paraméthoxyatrolactique, il se forme un peu d'acide anisique, un peu d'acide paraméthoxyphénylglyoxylique, et il peut rester en outre de l'acide paraméthoxyhydratropique non transformé. J'obtiens de très bons résultats en opérant : 1° avec une quantité plus considérable de permanganate, de manière que tout l'acide paraméthoxyhydratropique soit attaqué ; 2° à froid, pour éviter la formation de l'acide anisique et de l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique.

Voici la marche adoptée :

5^g d'acide paraméthoxyhydratropique sont dissous dans 100^{cm^3} d'eau additionnés de 12^{cm^3} de lessive de soude.

D'autre part, on a fait une solution de 25^g de permanganate de potassium dans 500^{cm^3} d'eau et 25^{cm^3} de lessive de soude.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXVII, p. 107.

La première solution est maintenue dans un bain d'eau à la température ordinaire (15° à 18°), et l'on y ajoute la solution de permanganate par 100^{cm^3} à la fois, et en espaçant les additions d'une heure environ. L'essentiel est que la température ne s'élève pas au-dessus de 20°, ce qu'il est facile de réaliser.

On laisse en contact pendant 12 heures après la dernière addition de permanganate. Au bout de ce temps, la liqueur est devenue verte. On détruit le manganate par un petit excès de bisulfite de soude (40^{cm^3} à 50^{cm^3} de solution concentrée), et l'on filtre. Le résidu est essoré à la trompe et lavé. Les liqueurs réunies sont évaporées au bain-marie jusqu'à 100^{cm^3}, neutralisées par l'acide chlorhydrique et additionnées d'un petit excès de chlorure de zinc.

Le paraméthoxyatrolactate de zinc se précipite; on le recueille et on le décompose ensuite par l'acide chlorhydrique en présence d'éther.

L'éther, lavé et évaporé, abandonne l'acide paraméthoxyatrolactique cristallisé et pur ou sensiblement pur; une simple recristallisation dans dix fois son poids d'eau chaude conduit dans tous les cas à ce résultat :

Les rendements atteignent 70 pour 100.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^4$.
C pour 100	61,06	61,22
H »	6,18	6,12

Le titrage par l'eau de baryte en présence de phtaléine donne comme équivalent

$$196,2 \text{ (Théorie pour } C^{10}H^{12}O^4 = 196).$$

Propriétés. — Cet acide cristallise anhydre.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther; insoluble dans l'éther de pétrole.

Il fond à 129°-130°. Pour prendre ce point de fusion, il est bon d'opérer rapidement, car l'acide est altérable par la chaleur : il s'altère dès la température de 100°. Maintenu quelques heures à cette température, il fond, brunit, et en même temps perd de son poids. Quand on recherche à redissoudre dans l'eau le produit ainsi obtenu, il reste un abondant résidu insoluble, amorphe, plus ou moins coloré en brun.

L'acide paraméthoxyatrolactique est actif sur la lumière polarisée, ou plutôt dédoublable en isomères actifs, ainsi que le fait prévoir le carbone asymétrique contenu dans sa molécule. Je n'ai pas opéré ce dédoublement, mais j'ai vérifié l'activité optique de cet acide, en le préparant avec un mélange d'acide paraméthoxyhydratropique droit et gauche, le droit dominant. J'ai obtenu un acide paraméthoxyatrolactique actif et déviant à gauche, c'est-à-dire en sens inverse du mélange primitif; j'ai aussi observé que le pouvoir rotatoire était plus faible en valeur absolue que celui de l'acide paraméthoxyhydratropique correspondant.

Lorsqu'on cherche à déméthyler l'acide paraméthoxyatrolactique dans l'espoir d'obtenir l'acide paraoxyatrolactique, on retombe sur l'acide paraoxyhydratropique ; en même temps que la déméthylation, il y a eu hydrogénation de la fonction alcool tertiaire.

La déméthylation a été conduite comme dans la préparation de l'acide paraoxyhydratropique en partant de l'acide paraméthoxyhydratropique (Chap. IV). L'acide obtenu fond à 130°; il possède les solubilités de l'acide paraoxyhydratropique. J'ai préparé son dérivé bibromé, qui a donné comme point de fusion 115°, et son éther méthylique, dont le point de fusion a été trouvé de 57°. Cet ensemble de faits suffit pour caractériser avec certitude l'acide paraoxyhydratropique.

Sels. — La solution à 1 pour 100 de l'acide paraméthoxyatrolactique, exactement saturée par la soude, préci-

pite par l'azotate d'argent (lentement), par l'acétate neutre de plomb, par l'azotate mercureux (lentement), par le sulfate de zinc.

La solution à 1 pour 50 précipite par le sulfate de cuivre (en frottant avec un agitateur), par le sulfate de magnésie (en frottant avec un agitateur).

La solution à 1 pour 10 précipite par le chlorure de calcium, et ne précipite pas par le chlorure de baryum.

Parmi ces réactions, la précipitation par le sulfate de zinc est intéressante, parce qu'on l'utilise avantageusement pour séparer l'acide pur.

Sel de soude $C^{10}H^{11}O^4Na + 2H^2O$. — On l'obtient par évaporation spontanée d'une solution aqueuse de l'acide exactement neutralisée par la soude pure. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}O^4Na + 2H^2O$.
H^2O pour 100........	14,24	14,17
Na »	8,89	9,05

Sel de calcium $(C^{10}H^{11}O^4)^2Ca + 2H^2O$. — S'obtient par double décomposition avec le sel de soude et le chlorure de calcium, les deux sels étant pris en solutions concentrées. Il est notablement soluble dans l'eau.

	Trouvé.		Calculé pour $(C^{10}H^{11}O^4)^2Ca + 2H^2O$.
Ca pour 100....	8,64	8,67	8,58

DEUXIÈME PARTIE.

Avant d'aborder l'étude des aldéhydes et acides nouveaux que j'ai préparés avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, je dois dire que j'ai également vérifié avec le phénylpseudopropylène $C^6H^5 - CH = CH - CH^3$ la généralité de la réaction d'oxydation fournie par l'iode et l'oxyde jaune de mercure.

Le phénylpseudopropylène que j'ai employé a été préparé de la façon suivante :

On chauffe en tubes scellés, à 165°, pendant 6 heures, un mélange d'aldéhyde benzoïque, de propionate de soude et d'anhydride propionique, suivant la méthode de Perkin; on obtient ainsi l'acide phénylisocrotonique $C^6H^5 - CH = C\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$.

Cet acide, étant mis en contact pendant 2 jours avec de l'acide iodhydrique fumant ($d = 1,96$), donne un produit d'addition $C^6H^5 - CHI - CH\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, lequel se décompose à froid par un excès de carbonate de soude en donnant le phénylpseudopropylène.

J'ai alors soumis ce phénylpseudopropylène à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure, en suivant la marche que j'ai indiquée pour l'anéthol (Ire Partie, Chap. IV), et j'ai obtenu l'aldéhyde hydratropique $C^6H^5 - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, facile à isoler et à purifier au moyen de sa combinaison bisulfitique.

Cet aldéhyde, oxydé par l'oxyde d'argent en milieu alcalin, donne l'acide hydratropique.

Ces deux corps étant connus, je n'ai pas à m'en occuper davantage.

CHAPITRE I.

Oxydation de l'isosafrol.

1. Aldéhyde méthylène 3.4 dioxyhydratropique

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}.$$

L'isosafrol $CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH = CH - CH^3$, soumis à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure, donne, comme l'anéthol, un aldéhyde par fixation d'un atome d'oxygène; on obtient ainsi l'aldéhyde $C^{10}H^{10}O^3$, dont la formule de constitution est analogue à celle que j'ai démontrée (Ire Partie, Chap. III) pour l'aldéhyde

dérivé de l'anéthol, et est par suite

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\begin{cases}CHO\\CH^3\end{cases}.$$

La préparation peut se faire en suivant le procédé décrit pour l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique.

Toutefois, j'ai déjà fait remarquer, à propos de ce dernier aldéhyde, qu'en opérant en solution alcoolique il se forme toujours une certaine quantité d'acétal. Cet inconvénient se produit ici encore plus nettement; et c'est en préparant cet aldéhyde méthylène 3.4 dioxyhydratropique que je me suis aperçu de cette formation d'acétal, dont je ne m'étais pas rendu compte tout d'abord avec l'anéthol.

Lors donc qu'on précipite par l'eau la solution alcoolique de l'aldéhyde après l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure, on remarque que le produit qui se sépare ne se combine que partiellement au bisulfite de soude, laissant un résidu liquide formant, dans certains cas, 40 à 50 pour 100 du produit total. De plus, cet acétal paraît plus stable que celui de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, et ne peut guère être décomposé que par l'action à chaud des acides étendus, ce qui entraîne toujours une certaine perte.

On évite très facilement cet inconvénient en remplaçant l'alcool par l'éther. Ce dernier doit, du reste, contenir une quantité d'eau au moins égale à celle qui est nécessaire pour la formation de l'acide hypoiodeux

$$H^2O + HgO + 2I^2 = HgI^2 + 2IOH.$$

J'ai observé, en effet, qu'avec l'éther anhydre la réaction est toute différente et ne conduit pas à la formation d'aldéhyde. Ceci confirme l'existence du composé intermédiaire formé par l'addition de l'acide hypoiodeux au composé primitif (anéthol, isosafrol, etc.).

La solubilité de l'eau dans l'éther est d'ailleurs plus que suffisante pour obtenir ce résultat, sans employer plus de dissolvant que dans le cas de l'alcool.

Voici la marche exacte d'une opération dans ces nouvelles conditions :

On dissout 100^g d'isosafrol dans 500^{cm^3} d'éther (privé d'alcool et saturé d'eau) ; on ajoute 140^g d'oxyde jaune de mercure, puis de l'iode par petites quantités en agitant constamment. On s'arrête lorsqu'on a employé 2^{at} d'iode pour 1^{mol} d'isosafrol ; pour plus de sûreté, on peut en ajouter un petit excès.

Après refroidissement complet, on sépare par décantation le liquide qui surnage le dépôt de biiodure de mercure ; on essore ce dernier à la trompe en le lavant avec un peu d'éther.

Les liqueurs éthérées réunies sont distillées au bain-marie, après avoir été additionnées d'une quantité suffisante de solution concentrée de bisulfite de soude (j'emploie, pour 100^g d'aldéhyde, 200^{cm^3} de solution de bisulfite de soude à 30^g de SO^2 environ pour 100^{cm^3}) et d'un peu d'iodure de potassium nécessaire pour maintenir en dissolution le sel mercurique retenu par l'éther.

La plus grande partie de l'éther ayant passé à la distillation, on agite vivement le résidu pour effectuer la combinaison de l'aldéhyde avec le bisulfite. On égoutte la masse cristalline pour la débarrasser de l'excès de solution de bisulfite, et on la dissout dans 1000^{cm^3} d'eau distillée au bain-marie bouillant ; on filtre sur un papier mouillé. Les impuretés restent sur le filtre avec, quelquefois, un peu d'aldéhyde non combiné. On reprend ce résidu sirupeux par un peu de bisulfite, et l'on a alors la totalité de l'aldéhyde à l'état de combinaison bisulfitique.

Le rendement est très voisin du rendement théorique.

L'isosafrol provenant, comme on sait, de la transformation isomérique du safrol sous l'influence de la potasse, contient toujours une certaine proportion de safrol, à moins qu'il n'ait subi des distillations suffisantes et très soignées. La présence de cette impureté ne nuit pas à la préparation de l'aldéhyde ; le safrol donne, en effet, avec

l'acide hypoiodeux, un composé d'addition qui ne se combine pas au bisulfite et reste comme résidu. Il n'est donc pas nécessaire de partir d'isosafrol pur; bien plus, la préparation de l'aldéhyde peut donner un renseignement assez précis sur la teneur du produit en isosafrol.

La combinaison avec le bisulfite est purifiée par une cristallisation dans l'eau chaude, puis décomposée par le carbonate de soude à l'ébullition.

L'aldéhyde méthylène 3.4 dioxyhydratropique est un liquide incolore, très réfringent, inodore à froid, émettant à chaud des vapeurs très piquantes. Sa saveur est désagréable et brûlante.

Il bout à 279°-280° et peut être distillé à la pression ordinaire sans altération; il est lentement entraîné par la vapeur d'eau.

Il est sensiblement insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'éther de pétrole. Sa densité à 15° est 1,203.

L'analyse confirme la formule $C^{10}H^{10}O^3$, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$.
C....................	67,33	67,41
H....................	5,74	5,62

Oxydé par l'oxyde d'argent en milieu alcalin, l'aldéhyde méthylène 3.4 dioxyhydratropique donne l'acide correspondant. Par le mélange chromique, on obtient l'acétone $CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CO = CH^3$.

Combinaison bisulfitique

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH \begin{cases} CH^3 \\ CHOH.SO^3Na. \end{cases}$$

Ce composé se prépare avec la plus grande facilité par simple mélange de l'aldéhyde avec la solution concentrée de bisulfite de soude. On le purifie aisément en profitant de la propriété qu'il a de se dissoudre abondamment dans

l'eau chaude et d'être peu soluble à froid (environ 5 pour 100 à $t = 15°$).

Il possède les propriétés générales données pour la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique.

J'y ai dosé seulement le sodium

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3.SO^3NaH$.
Na pour 100	8,20	8,22

Oxime $CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\left\langle{CH^3 \atop CH = AzOH}\right.$. — Il se prépare comme l'oxime de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, dont il possède les propriétés générales. Il est cependant plus soluble dans l'éther que ce dernier. Il fond à 71°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2 = AzOH$.
Az pour 100.........	7,14	7,25

2. Acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\left\langle{CO^2H \atop CH^3}\right. .$$

Cet acide se prépare en oxydant l'aldéhyde correspondant par l'oxyde d'argent en milieu alcalin. On peut suivre le *modus faciendi* indiqué pour l'acide paraméthoxyhydratropique (Ire Partie, Chap. IV), mais les rendements ne sont jamais aussi élevés, environ 50 pour 100 seulement. Une portion de l'aldéhyde se résinifie; une autre partie, plus faible, est oxydée plus profondément et convertie en acétone $CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CH^3$.

Les rendements sont meilleurs (environ 70 pour 100) en employant les modifications suivantes :

On dissout l'aldéhyde dans six à sept fois son volume d'éther, et l'on ajoute l'oxyde d'argent bien lavé et délayé dans une quantité d'eau représentant vingt fois le poids de l'aldéhyde. D'autre part, on dilue dans cinq fois son

poids d'eau une quantité de lessive de soude égale à la quantité d'aldéhyde, et on l'ajoute par petites quantités, 1^{cm^3} à 2^{cm^3} à la fois, au mélange d'aldéhyde et d'oxyde d'argent.

On agite avec soin après chaque addition et l'on maintient dans l'eau froide le vase où se fait l'oxydation. L'opération doit être conduite très lentement et en évitant tout échauffement; c'est là une des conditions de réussite.

Finalement on distille l'éther; on filtre pour séparer l'argent réduit et l'on sursature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. L'acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique, peu soluble, se précipite.

Dans cette oxydation de l'aldéhyde méthylène dioxyhydratropique, il se forme toujours une petite quantité de l'acétone $CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CH^3$, dont une partie est retenue sur le filtre avec l'argent réduit.

On purifie l'acide d'abord par dissolution dans le carbonate de soude et précipitation par HCl, puis par plusieurs cristallisations dans l'éther ordinaire additionné d'éther de pétrole.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4$.
C..................	61,89	61,86
H..................	5,30	5,15

Le titrage par l'eau de baryte, avec la phtaléine comme indicateur, m'a donné comme équivalent 194; c'est le chiffre théorique pour $C^{10}H^{10}O^4$ monobasique.

Cet acide fond à 80° (son isomère, l'acide méthylène-hydrocaféique $CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$ fond à 84°).

Il est presque insoluble dans l'eau froide (moins de 0,30 pour 100 à $t = 12°$), très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, à peu près insoluble dans l'éther de pétrole.

Oxydé par le mélange chromique, il donne l'acétone $CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CH^3$.

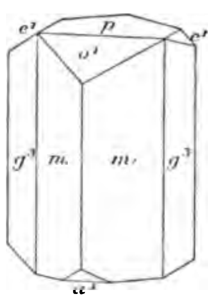
L'oxydation par le permanganate de potassium donne l'acide pipéronique.

Il cristallise en prismes appartenant au système clinorhombique (Wyrouboff) (*fig.* 2).

Faces :

p (001), m (110), g^3 (120),
o^1 (101), a^1 ($\bar{1}$01), e^1 (011).
0,7377 : 1 : 0,5813; $\gamma = 89°23'$.

Fig. 2.



Angles.	Calculés.	Mesurés.
$m\,m$ (1$\bar{1}$0 110)	107.10	107
$m\,g^3$ (110 120)	160.33	160
$m\,p$ (110 001)	90.29	90.30′
$p\,o^1$ (001 101)	»	*142
$p\,a^1$ (001 $\bar{1}$01)	»	*141.32
$p\,e^1$ (001 011)	»	*149.50

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie. Bissectrice aiguë négative faisant un angle de 29°30′ avec l'axe vertical dans γ obtus. Biréfringence forte. Dispersion notable $\rho > v$ (¹).

Sels. — Les divers sels de l'acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique ont sensiblement les mêmes solubilités que les sels correspondants de l'acide paraméthoxyhydratropique.

La solution à $\frac{1}{500}$ de l'acide, exactement saturée par la soude, précipite par l'azotate d'argent, par le sulfate de

(¹) Ces déterminations cristallographiques sont dues à l'obligeance de M. Wyrouboff, ainsi que celles de l'acide paraméthoxyhydratropique (*voir* Iʳᵉ Partie, Chap. IV).

cuivre, par l'azotate mercureux, par le perchlorure de fer (le précipité se redissout à chaud en donnant une liqueur rouge), ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb.

La solution à $\frac{1}{250}$ précipite par l'acétate neutre de plomb.

La solution à $\frac{1}{10}$ précipite par le sulfate de zinc (précipité amorphe), et précipite lentement par le chlorure de calcium.

Le sulfate de magnésium, le chlorure de baryum, les sels de potassium ne précipitent pas.

Sel ammoniacal. — On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée de l'acide. Il se dépose en tablettes rhomboïdales, incolores, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Il est très peu stable; exposé à l'air, il perd de l'ammoniaque. Il est totalement et très rapidement décomposé en solution aqueuse à la chaleur du bain-marie bouillant : l'ammoniaque est complètement éliminée.

Sel de sodium $C^{10}H^9O^4Na + 3H^2O$. — Ce sel a été obtenu anhydre de la façon suivante :

On dissout 1gr de l'acide dans une solution aqueuse de carbonate de sodium, on évapore à siccité au bain-marie; on reprend par l'alcool absolu, on filtre pour séparer l'excès de carbonate de sodium, et l'on ajoute de l'éther jusqu'à louche, à la solution filtrée. Le sel cristallise en fines aiguilles incolores.

En le redissolvant dans la plus petite quantité possible d'eau distillée, et laissant évaporer à l'air libre, on obtient le sel cristallisé avec $3H^2O$.

Le dosage de l'eau et du sodium a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^9O^4Na + 3H^2O$.
H^2O pour 100	20,09	20,00
Na »	8,59	8,52

Sel de calcium $(C^{10}H^9O^4)^2Ca + 2H^2O$. — S'obtient

en saturant l'acide avec du carbonate de chaux, filtrant la solution et laissant cristalliser.

Ce sel est soluble dans l'eau dans la proportion de 3 pour 100 environ à $t = 11°$; il est également un peu soluble dans l'alcool à 90°.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^9O^4)^2Ca+2H^2O$.
H^2O pour 100..........	7,57	7,79
Ca »	8,63	8,66

Sel de cuivre $(C^{10}H^9O^4)^2Cu$. — Se prépare aisément par double décomposition entre le sel de soude et un sel de cuivre soluble. Ainsi précipité, il est amorphe. On l'obtient cristallisé, en fines aiguilles vertes, en refroidissant lentement sa solution saturée dans l'eau bouillante.

Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, même bouillante.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^9O^4)^2Cu$.
Cu pour 100...........	14,17	14,22

Sel d'argent $C^{10}H^9O^4Ag$. — On précipite le sel de sodium par une solution d'azotate d'argent; on obtient un précipité volumineux de petites aiguilles blanches un peu solubles dans l'eau bouillante.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^9O^4Ag$.
Ag....................	35,70	35,79

L'acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique, ayant un carbone asymétrique dans sa molécule, doit posséder le pouvoir rotatoire. L'acide inactif que l'on obtient en partant de l'isosafrol est en effet dédoublable en isomères optiques au moyen des sels de morphine : le sel de l'acide gauche est le moins soluble dans l'eau. On pourrait, en répétant les cristallisations un nombre de fois suffisant,

arriver à obtenir l'acide gauche à l'état pur, en opérant comme je l'ai fait pour l'acide paraméthoxyhydratropique (Ire Partie, Chap. IV). Étant parti, pour effectuer cette séparation, d'une quantité de matière trop faible, je n'ai pas isolé l'acide gauche tout à fait pur. J'ai pu constater seulement que son pouvoir rotatoire est assez élevé, égalant au moins celui de l'acide paraméthoxyhydratropique, et que les sels de l'acide actif ont un pouvoir rotatoire faible et de sens inverse de celui de l'acide dont ils dérivent.

3. Méthylène 3.4 dioxyacétophénone.

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CO - CH^3.$$

L'aldéhyde et l'acide dérivés de l'isosafrol oxydés par le mélange chromique donnent le méthylène 3.4 dioxyacétophénone.

L'opération, conduite comme il a été indiqué pour le paraméthoxyacétophénone, ne donne pas de très bons résultats. On la modifie avantageusement comme suit :

On dissout 30^g de bichromate de potassium dans 200$^{cm^3}$ d'eau ; on ajoute 15^g d'acide sulfurique et on laisse refroidir complètement. On ajoute alors 5^g d'aldéhyde méthylène dioxyhydratropique. La réaction commence aussitôt ; la liqueur brunit et s'échauffe. On agite très fréquemment pendant 1 heure, puis on laisse encore en contact pendant 12 heures. La liqueur est ensuite épuisée à l'éther. Ce dernier, lavé d'abord à l'eau pure, puis à l'eau additionnée d'un peu de carbonate de soude, et finalement à l'eau pure, est ensuite évaporé.

Le résidu est le méthylène dioxyacétophénone. Les rendements sont d'environ 50 pour 100.

Il peut arriver qu'une petite quantité d'aldéhyde reste non attaquée, on l'élimine en le combinant au bisulfite de soude et dissolvant dans l'eau chaude la combinaison formée.

On achève la purification de l'acétone par cristallisations dans l'éther.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^8O^3$.
C....................	66,02	65,85
H....................	4,93	4,88

Cet acétone avait été préparé antérieurement par ébullition de la paracotoïne avec une solution de potasse ([1]), et par oxydation de la protocotoïne par le permanganate de potassium ([2]).

Il fond à 87°-88°.

Il est très soluble dans la benzine, le chloroforme, un peu moins soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther de pétrole; l'eau bouillante le dissout un peu.

Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

4. Acide méthylène 3.4 dioxyphénylglyoxylique.

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CO - CO^2H.$$

Cet acide s'obtient en oxydant le méthylène dioxyacétophénone par le permanganate de potasse en liqueur alcaline, en observant exactement la marche que j'ai indiquée pour la préparation de l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique (Ire Partie, Chap. V).

L'acide obtenu fond à 145°.

Le titrage à l'eau de baryte, avec la phtaléine comme indicateur, m'a donné comme équivalent 194,2 (théorie : 194).

Cet acide a été obtenu par Ciamician et Silber dans l'action du permanganate de potassium alcalin sur l'isosafrol ([3]).

Il cristallise en aiguilles jaunes, assez altérables à l'air et à la lumière, comme l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique.

([1]) JOBST, HESSE, *Liebig's Annalen*, t. CXCIX, p. 35.

([2]) CIAMICIAN et SILBER, *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. XXIV, p. 2989.

([3]) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. XXIII, p. 1161.

Il est un peu soluble dans l'eau froide ($1^g,25$ environ dans 100^{cm} d'eau à $t = 17^\circ$), très soluble dans l'eau chaude, très soluble également dans l'alcool et l'éther.

Aux propriétés signalées par Ciamician et Silber j'ajoute ce qui suit :

Le sel de baryum est peu soluble.

La solution aqueuse de l'acide, saturée à froid, précipite abondamment par le réactif Denigès (HgO dissous dans SO^4H^2 en excès).

Elle précipite également par l'acétate neutre de plomb, par l'azotate mercureux, par l'azotate d'argent.

Toutes ces propriétés appartiennent, comme on l'a vu, à l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique.

La précipitation de l'azotate d'argent est une réaction qui paraît assez spéciale aux acides de cette forme $R - CO - CO^2H$, et peut être utilisée avec avantage pour les séparer dans un mélange d'acides organiques; peu d'entre eux, en effet, possèdent la propriété de précipiter l'azotate d'argent sans avoir au préalable été neutralisés par une base.

CHAPITRE II.

OXYDATION DE L'ISOMÉTHYLEUGÉNOL.

1. Aldéhyde diméthoxy 3.4 hydratropique.

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH \begin{cases} CHO \\ CH^3. \end{cases}$$

J'ai déjà fait remarquer que, lorsqu'on fait agir l'iode et l'oxyde de mercure sur certains corps renfermant, outre la chaîne propénylique, une ou plusieurs fonctions phénol libres, il peut arriver que la réaction ne s'exerce pas normalement et ne donne pas naissance à un aldéhyde.

C'est le cas pour l'isoeugénol, que j'avais choisi d'abord comme sujet d'étude, et qui ne m'a pas donné de bons résultats. J'ai été obligé de méthyler la fonction phénol qu'il contient, et c'est sur l'isométhyleugénol que

j'ai ensuite continué l'étude de la réaction dont il est question ici.

L'isométhyleugénol donne alors l'aldéhyde diméthoxyhydratropique. La préparation s'effectue exactement comme celle de l'aldéhyde dérivé de l'isosafrol. La présence du méthyleugénol qui accompagne souvent l'isométhyleugénol ne gêne pas la réaction.

Toutefois, la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde diméthoxyhydratropique étant extrêmement soluble dans l'eau, on ne peut songer à opérer des cristallisations aussi facilement que pour les aldéhydes précédemment étudiés. La purification de l'aldéhyde se fait alors en répétant autant qu'il est nécessaire la dissolution dans la plus petite quantité possible de bisulfite et la décomposition subséquente par le carbonate de sodium. On arrive assez aisément à obtenir l'aldéhyde suffisamment pur pour qu'il cristallise.

Des aldéhydes que j'ai étudiés, c'est le seul que j'aie obtenu à l'état cristallisé.

On achève alors la purification par cristallisation dans l'éther de pétrole bouillant.

A propos de la décomposition de la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde diméthoxyhydratropique par le carbonate de soude se place une observation assez importante qui, du reste, intéresse les autres aldéhydes déjà étudiés, quoique à un moindre degré.

Pour séparer l'aldéhyde combiné au bisulfite de soude, il suffit de faire bouillir pendant quelque temps, 1 heure par exemple, la solution de la combinaison bisulfitique, avec un excès de carbonate de soude, en opérant avec un réfrigérant à reflux pour éviter l'entraînement possible de l'aldéhyde par la vapeur d'eau. Mais avant d'opérer ainsi, je me contentais d'ajouter le carbonate de soude à la solution chaude de la combinaison bisulfitique, puis je laissais refroidir. Or, on observe alors qu'une partie de l'aldéhyde libéré se redissout pendant le refroi-

dissement; et en particulier avec l'aldéhyde diméthoxyhydratropique la quantité qui se redissout est très considérable, sans doute à cause de la grande solubilité de sa combinaison bisulfitique.

On peut expliquer ce fait en supposant que le carbonate de soude et la combinaison bisulfitique réagissent en donnant de l'aldéhyde libre, du bicarbonate de sodium et du sulfite neutre de sodium. Si l'on fait bouillir de manière à transformer le bicarbonate en carbonate, l'aldéhyde ne se redissout pas, les choses restent telles pendant le refroidissement; mais si l'on refroidit avant que le bicarbonate soit décomposé, la réaction inverse se produit, il se reforme du bisulfite et du carbonate neutre, et l'aldéhyde se redissout, grâce au bisulfite avec lequel il se combine.

Cette explication paraît justifiée par l'expérience suivante :

A une solution de 2^g de bisulfite neutre de sodium dans 20^{cm^3} d'eau, on ajoute $0^g,50$ d'aldéhyde diméthoxyhydratropique; d'autre part, à une solution de 2^g de bicarbonate de sodium dans 40^{cm^3} d'eau, on ajoute également $0^g,50$ du même aldéhyde. Dans les deux solutions l'aldéhyde reste intact; quelle que soit la durée de l'expérience, il n'y a pas dissolution. Mais, si l'on mélange les deux liqueurs, on voit peu à peu l'aldéhyde disparaître et se dissoudre en totalité. L'équation suivante exprime vraisemblablement la réaction :

$$\begin{aligned} &CO^3NaH + SO^3Na^2 + C^{11}H^{14}O^3 \\ &= C^{11}H^{14}O^3SO^3NaH + CO^3Na^2. \end{aligned}$$

En portant cette solution à 100°, elle se trouble; en refroidissant aussitôt, elle s'éclaircit. Si l'on maintient l'ébullition pendant un temps suffisant, 30 minutes à 1 heure, le bicarbonate est complètement transformé en carbonate; il ne reste plus alors qu'un mélange de carbonate neutre, de sulfite neutre et d'aldéhyde, et par suite

la formation du bisulfite et la redissolution de l'aldéhyde ne sont plus possibles.

L'aldéhyde diméthoxyhydratropique fond à 44°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; peu soluble dans l'éther de pétrole froid, un peu soluble à chaud.

Il est insoluble dans l'eau froide, et n'est pas entraîné sensiblement par la vapeur d'eau bouillante.

Sa saveur est nauséeuse et brûlante.

L'analyse m'a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{11}H^{14}O^3$.
C pour 100.........	67,71	68,04
H »	7,18	7,21

Oxydé par l'oxyde d'argent en liqueur alcaline, il donne l'acide correspondant

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3. \end{matrix}$$

Par le mélange chromique on obtient l'acétone

$$(CH^3O)^2_{3,4} = C^6H^3_{(1)} - CO - CH^3.$$

Son oxime se prépare comme ceux des aldéhydes précédents et présente des propriétés analogues; il fond à 77°.

2. Acide diméthoxy 3.4 hydratropique.

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\begin{matrix} \diagup CO^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + H^2O.$$

Cet acide est isomère de l'acide diméthylhydrocafféique, lequel a pour formule

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

Il s'obtient au moyen de l'aldéhyde précédemment étudié, par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin. Le mode opératoire a été décrit pour la préparation de l'acide paraméthoxyhydratropique (Ire Partie, Chap. IV); il est inutile de le répéter ici. Il se forme simultanément une petite quantité d'acétone

$$(CH^3O)^2 = C^6H^3 - CO - CH^3.$$

L'acide cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd dans le vide sulfurique.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^{4}+H^{2}O$.
$H^{2}O$ pour 100.......	7,88	7,89

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été effectué sur l'acide cristallisé, séché à l'air libre :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^{4}+H^{2}O$.
C pour 100.........	57,66	57,89
H »	7,31	7,02

Le titrage à l'eau de baryte, avec la phtaléine comme indicateur, sur l'acide cristallisé et hydraté, a donné comme équivalent 228,5 (théorie pour $C^{11}H^{14}O^{4}+H^{2}O$ monobasique = 228,5).

Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther.

Il fond à 60°, lorsqu'il est hydraté. Anhydre, c'est-à-dire après dessiccation dans le vide sulfurique, il fond à 52° et ne recristallise pas, après fusion, si on le maintient sur l'acide sulfurique, même après amorçage avec l'acide hydraté. Mais si l'on expose à l'air humide cet acide fondu et déshydraté, il recristallise lentement au fur et à mesure qu'il reprend son eau de cristallisation. (Son isomère, l'acide diméthylhydrocafféique, fond, anhydre, à 96°.)

Les sels de cet acide sont en général plus solubles dans l'eau que ceux des acides paraméthoxyhydratropique et méthylènedioxyhydratropique étudiés précédemment.

La solution de l'acide à $\frac{1}{100}$, saturée par la soude, précipite par l'azotate mercureux; le précipité est soluble dans un excès de réactif. Elle ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, par le sous-acétate de plomb, par l'azotate d'argent, par le sulfate de cuivre.

La solution à $\frac{1}{50}$ précipite par l'azotate d'argent, par

l'acétate neutre de plomb, par le sulfate de cuivre.

La solution à $\frac{1}{10}$ précipite lentement et surtout après agitation par le sulfate de zinc; le précipité est cristallisé.

Sel de sodium $C^{11}H^{13}O^4Na$. — On dissout l'acide dans une solution de carbonate de soude, on évapore à siccité. On reprend par l'alcool absolu qui sépare l'excès de carbonate de soude, puis on précipite la solution alcoolique par l'éther.

Le sel se dépose en fines aiguilles anhydres, incolores. Lorsqu'on le fait recristalliser dans l'eau, il recristallise également anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{13}O^4Na$.
Na pour 100........	9,91	9,91

Sel de calcium $(C^{11}H^{13}O^4)^2Ca + 2H^2O$. — On sature l'acide par le carbonate de chaux, on filtre, on concentre et on laisse cristalliser.

Assez soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool à 90°.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{11}H^{13}O^4)^2Ca + 2H^2O$.
H^2O pour 100.......	7,44	7,29
Ca »	8,02	8,09

3. Acide dioxy 3.4 hydratropique.

$$(OH)^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH\begin{cases}CO^2H.\\CH^3.\end{cases}$$

On l'obtient en déméthylant l'acide précédent qui est son éther diméthylique; il est isomère de l'acide hydrocaféique.

Dans un ballon de 50^{cm^3}, on mélange :

Acide diméthoxyhydratropique............	2^g
Acide iodhydrique, D = 1,5................	10^{cm^3}
Iode....................................	10^g
Phosphore rouge.........................	2^g

On chauffe un peu pour commencer la réaction, qui devient ensuite très vive. Lorsque l'effervescence est calmée, on continue à chauffer au bain-marie bouillant pendant 30 minutes. On ajoute alors 20$^{cm^3}$ d'eau, on filtre.

Après refroidissement, on agite avec de l'éther le liquide filtré dans une ampoule à décantation.

La couche éthérée est lavée d'abord avec un peu d'eau pure, puis avec un peu d'eau additionnée d'une trace de bisulfite de soude pour détruire l'iode libre. Quand elle est devenue incolore, on l'évapore à l'air libre. Il reste une masse sirupeuse qui ne cristallise parfois qu'au bout d'un temps très long.

Les eaux mères et les eaux de lavage de cette préparation doivent être épuisées à plusieurs reprises à l'éther; la grande solubilité dans l'eau de l'acide dioxyhydratropique rend en effet très longue son extraction par l'éther.

Cet acide est très soluble dans l'eau, d'où il ne cristallise que très lentement; cependant il n'est pas hygroscopique. Il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Il fond à 97°. Il doit à ses deux fonctions phénol des propriétés réductrices très énergiques; il s'oxyde en effet avec la plus grande facilité.

L'addition d'un alcali à sa solution aqueuse suffit pour provoquer cette oxydation; la liqueur prend aussitôt une couleur rouge-acajou qui rappelle celle des solutions d'acide gallique dans les mêmes conditions.

Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration vert foncé qui devient ensuite brunâtre. Elle réduit immédiatement l'azotate d'argent à froid. Elle ne précipite pas l'azotate mercureux à froid, mais elle le réduit à chaud; elle précipite l'acétate neutre de plomb.

Analyse.	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{10}O^4$.
C	59,30	59,34
H	5,51	5,49

Il est impossible de titrer l'acide alcalimétriquement, à cause de l'oxydation qui se produit au contact des alcalis : la coloration brune qui en résulte empêche de saisir le virage.

4. **Diméthoxy 3.4 acétophénone.**

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CO - CH^3.$$

L'aldéhyde et l'acide diméthoxyhydratropiques oxydés par le mélange chromique donnent le diméthoxyacétophénone.

L'opération se fait en suivant les indications données pour la préparation du méthylène dioxyacétophénone (2e Partie, Chap. I).

Ce corps a déjà été signalé par Neitzel [1].

Le point de fusion, 48°, et les solubilités dans les divers colorants s'accordent avec les propriétés signalées par Neitzel.

Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Acide diméthoxy 3.4 phénylglyoxylique

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H_{(1)} - CO - CO^2H.$$

L'acétone précédent, traité comme il a été indiqué pour la préparation de l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique (1re Partie, Chap. V), donne l'acide diméthoxyphénylglyoxylique.

L'acide ainsi obtenu est identique à celui obtenu par Ciamician et Silber dans l'action du permanganate de potassium alcalin sur l'isométhyleugénol [2]. Il fond à 138° et présente les mêmes solubilités que celles indiquées par les Auteurs précédents. Le dosage par la baryte en présence de phtaléine m'a donné pour équivalent 209,9 (théorie pour $C^{10}H^{10}O^5$ monobasique = 210).

J'ai constaté en outre que, comme les acides analogues précédemment étudiés, acides paraméthoxyphénylglyoxyliques et méthylènedioxyphénylglyoxylique, il déplace

---

(1) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. XXIV, p. 2864.

(2) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. XXIII, p. 1166.

l'acide azotique de l'azotate d'argent et de l'azotate mercureux en donnant des précipités de sel d'argent et de sel de mercure très peu solubles dans l'eau froide.

CHAPITRE III.

OXYDATION DE L'ISOAPIOL.

1. Aldéhyde diméthoxyméthylènedioxyhydratropique.

$$(CH^3O)^2.CH^2O^2 \equiv C^6H - CH\begin{cases}CHO\\CH_3\end{cases}.$$

L'isoapiol traité par l'iode et l'oxyde jaune de mercure donne l'aldéhyde correspondant.

La préparation se fait en suivant les indications données pour l'aldéhyde méthylènedioxyhydratropique (2e Partie, Chap. I).

Cet aldéhyde est un liquide incolore, inodore à froid, émettant à chaud des vapeurs piquantes, très faiblement entraîné par la vapeur d'eau bouillante.

Il bout vers 305°. Sa densité à 15° est $D = 1,246$.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le benzène, presque insoluble dans l'éther de pétrole.

Sa combinaison bisulfitique est assez soluble dans l'eau, moins cependant que la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde diméthoxyhydratropique : 1^g se dissout facilement dans 5^g d'eau à 22°.

L'analyse de l'aldéhyde a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^5$.
C	60,41	60,50
H	6,03	5,88

Oxydé par l'oxyde d'argent en milieu alcalin, il donne l'acide correspondant

$$(CH^3O)^2.CH^2O^2 \equiv C^6H - CH\begin{cases}CO^2H\\CH^3\end{cases}.$$

Oxydé par le mélange chromique, il fournit l'acétone

$$(CH^3O)^2.CH^2O^2 \equiv C^6H - CO - CH^3.$$

2. **Acide diméthoxyméthylènedioxyhydratropique.**

$$(CH^3O)^2CH^2O^2 \equiv C^6H - CH\begin{smallmatrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}.$$

La préparation de cet acide se fait au moyen de l'aldéhyde correspondant en suivant le procédé décrit pour l'acide paraméthoxyhydratropique (Ire Partie, Chap. IV). Outre l'acide, on obtient une petite quantité de l'acétone $(CH^3O)^2CH^2O^2 \equiv C^6H^3 - CO - CH^3$.

L'acide isolé est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il cristallise anhydre.

Il fond à 97°. (Son isomère à chaîne latérale normale n'est pas connu.)

Il est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^6$.
C........................	56,58	56,69
H........................	5,50	5,51

Le titrage à l'eau de baryte en présence de phtaléine m'a donné comme équivalent 254 (théorie pour $C^{12}H^{14}O^6$ monobasique = 254).

Sels. — La solution aqueuse de l'acide à $\frac{1}{250}$, saturée exactement par la soude, précipite par l'azotate d'argent (le précipité se redissout à l'ébullition), par le sulfate de cuivre, par l'acétate neutre de plomb, par l'azotate mercureux, par le perchlorure de fer (le précipité se redissout à chaud en donnant une liqueur rouge brun).

La solution à $\frac{1}{10}$ précipite par le sulfate de zinc (le précipité est amorphe). Elle précipite également par le chlorure de calcium; le précipité ne se forme facilement que par frottement avec un agitateur contre les parois du tube.

Sel de sodium $C^{12}H^{13}O^6Na + 3 H^2O$. — S'obtient par saturation exacte de l'acide par la soude pure et évaporation spontanée à l'air libre.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{13}O^6Na + 3H^2O$.
H^2O	16,50	16,36
Na......................	6,94	6,97

Diméthoxyméthylènedioxyacétophénone

$$(CH^3O)^2CH^2O^2 \equiv C^6H - CO - CH^3.$$

J'ai préparé ce corps comme le dérivé correspondant de l'aldéhyde méthylènedioxyhydratropique (IIe Partie, Chap. I), c'est-à-dire par l'action du mélange chromique sur l'aldéhyde diméthoxyméthylènedioxyhydratropique.

Ce corps n'avait pas été signalé jusqu'ici.

Il fond à 92°.

Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement de longues aiguilles incolores. Il est très soluble dans le chloroforme, moins soluble dans l'éther et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther de pétrole.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^5$.
C pour 100	58,87	58,93
H pour 100	5,44	5,35

Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Oxydé par le permanganate de potassium en milieu alcalin en suivant le procédé déjà signalé plusieurs fois, il donne l'acide diméthoxyméthylènedioxyphénylglyoxylique $(CH^3O)^2CH^2O^2 \equiv C^6H - CO - CO^2H$, obtenu pour la première fois par MM. Ciamician et Silber [1].

---

(1) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. XXIII, p. 2284.

Comme pour les autres acides de formule générale

$$R - CO - CO^2H,$$

étudiés antérieurement, j'ai constaté que sa solution aqueuse, même non saturée par un alcali, précipite l'azotate d'argent et l'azotate mercureux.

CONCLUSIONS.

I. 1° La réaction principale qui fait la base de ce Travail consiste dans l'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur les composés cycliques à chaîne latérale propénylique. J'ai montré que cette réaction constitue un procédé général de préparation d'aldéhydes contenant 1[at] d'oxygène de plus que le composé propénylique.

Le processus de la réaction est expliqué par les équations suivantes :

$$2(R - CH = CH - CH^3) + HgO + 4I + H^2O = 2(R - CHOH - CHI - CH^3) + HgI^2;$$

$$2(R - CHOH - CHI - CH^3) + HgO = 2(R - \overset{\quad O \quad}{CH - CH} - CH^3) + HgI^2 + H^2O;$$

$$R - \overset{\quad O \quad}{CH - CH} - CH^3 = R - CH\begin{cases}CHO \\ CH^3\end{cases}.$$

La réaction est générale et paraît ne comporter d'exception que pour certains corps contenant dans le noyau benzénique une ou plusieurs fonctions phénol ou amine libres.

Je l'ai vérifiée avec l'anéthol, l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol.

2° La même réaction appliquée aux composés allyliques $R - CH^2 - CH = CH^2$, isomères des précédents, donne également dans une première phase un composé d'addition avec l'acide hypoiodeux; mais un excès d'oxyde de mercure ne détruit pas ce composé; il n'y a pas formation d'aldéhyde.

Même lorsqu'on lui enlève l'iode par l'azotate d'argent, il n'y a pas formation d'aldéhyde.

3° Le styrolène, $C^6H^5 - CH = CH^2$, qu'on aurait pu supposer fournir une réaction tout à fait analogue aux composés allyliques $R - CH^2 - CH = CH^2$, étant donnée la forme identique du groupement $- CH = CH^2$, seul intéressé dans la réaction, se comporte différemment des composés allyliques, et aussi différemment des composés propényliques.

Il donne comme eux tous un produit d'addition avec l'acide hypoiodeux; mais ce produit d'addition n'est pas décomposé par l'oxyde jaune de mercure (différence avec les composés propényliques); et lorsqu'on le décompose par l'azotate d'argent, il donne un aldéhyde,

$$C^6H^5 - CH^2 - CHO$$

(différence avec les composés allyliques).

4° Les composés d'addition de l'acide hypoiodeux avec les différents corps que je viens de citer : styrolène, composés propényliques (anéthol, etc.), composés allyliques (safrol, etc.), présentant entre eux les différences qui viennent d'être indiquées, ont cependant une réaction commune assez intéressante; c'est celle qui permet le retour au composé primitif : elle s'effectue avec le zinc et l'acide acétique à l'ébullition.

II. L'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur les composés propényliques constitue un premier terme d'oxydation régulière : il y a fixation d'un atome d'oxygène conduisant à l'aldéhyde $R - CH\begin{cases} CHO \\ CH^3 \end{cases}$.

La transformation de ces aldéhydes en acides correspondants constitue un deuxième terme d'oxydation :

$$R - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}.$$

En faisant agir le mélange chromique sur l'aldéhyde

ou l'acide, on a un troisième terme d'oxydation, l'acétone $R - CO - CH^3$.

Le permanganate de potassium, en liqueur alcaline, transforme cet acétone en acide-acétone $R - CO - CO^2H$, quatrième terme d'oxydation.

Enfin ce dernier, traité par le permanganate de potassium en liqueur acide, conduit à l'acide $R - CO^2H$, terme ultime d'oxydation de la chaîne latérale propénylique. De sorte que pour chaque composé propénylique, on a la série d'oxydations indiquées par le Tableau suivant, dans lequel chaque terme est fourni par le précédent sous l'action de l'agent oxydant indiqué en regard :

	$R - CH = CH - CH^3$;
Par HgO et I............	$R - CH \langle {}^{CHO}_{CH^3}$;
Par Ag^2O alcalin........	$R - CH \langle {}^{CO^2H}_{CH^3}$;
Par mélange chromique...	$R - CO - CH^3$;
Par MnO^4K alcalin......	$R - CO - CO^2H$;
Par MnO^4K acide........	$R - CO^2H$.

J'ai vérifié que cette suite régulière de réactions est fournie par l'anéthol, l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol; on peut la dire caractéristique des composés à chaîne propénylique.

Il est à remarquer que les rendements de ces diverses oxydations ne sont jamais inférieurs à 50 pour 100, et souvent très voisins du rendement théorique.

III. Au cours des recherches faites pour établir la formule de constitution des aldéhydes obtenus par l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur les composés propényliques, j'ai eu l'occasion de relever quelques erreurs qui, ayant passé inaperçues jusqu'alors, avaient pris place dans la littérature scientifique.

L'acide phlorétique avait été considéré jusqu'à présent

comme différent de l'acide hydroparacoumarique; j'ai montré par des preuves nombreuses que ces deux acides sont identiques, et que la formule

$$OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH^2 - CH^2 - CO^2H,$$

attribuée avec raison à l'acide hydroparacoumarique, doit aussi représenter l'acide phlorétique. Comme conséquence de ce fait, la prétendue synthèse de l'acide phlorétique par Trinius, à partir de l'acide atropique, n'est pas exacte. Ce savant a obtenu ainsi, non pas l'acide phlorétique, mais un acide isomère, l'acide paraoxyhydratropique; j'ai fait voir par de nombreux exemples que ces deux acides sont différents.

J'ai ainsi détruit la seule objection qui s'opposait à l'identification de l'acide phlorétique et de l'acide hydroparacoumarique; en même temps, j'ai fixé la formule de constitution des aldéhydes et des acides dérivés des composés propényliques.

IV. Les composés les plus importants obtenus au cours de ce Travail sont :

L'aldéhyde paraméthoxyhydratropique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix},$$

et l'acide correspondant;

L'aldéhyde méthylène 3.4 dioxyhydratropique

$$CH^2O^2_{(3,4)} = C^6H^3_{(1)} - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix},$$

et l'acide correspondant;

L'aldéhyde diméthoxy 3.4 hydratropique

$$(CH^3O)^2_{(3,4)} = C^6H^3 - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix},$$

et l'acide correspondant;

L'aldéhyde diméthoxyméthylène dioxyhydratropique

$$(CH^3O)^2.CH^2O^2 \equiv C^6H - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix},$$

et l'acide correspondant.

Je signale aussi quelques acides intéressants dérivés des précédents :

L'acide paraoxyhydratropique

$$OH_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases};$$

L'acide paraéthoxyhydratropique

$$C^2H^5O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases};$$

L'acide dioxy 3.4 hydratropique

$$(OH)^2_{(3,4)} - C^6H^3 - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases};$$

L'acide paraméthoxyatrolactique

$$CH^3O_{(1)} - C^6H^4_{(4)} - C\begin{cases} CO^2H \\ OH \\ CH^3 \end{cases};$$

un certain nombre de sels et quelques dérivés bromés et iodés de ces acides, ainsi que quelques oximes et combinaisons bisulfitiques des aldéhydes signalés plus haut.

J'ai eu aussi l'occasion de préparer, par des méthodes nouvelles et souvent avantageuses, des corps déjà connus : les cétones de formule générale $R - CO - CH^3$, et les acides-acétones $R - CO - CO^2H$. Ces corps dérivent des composés propénvliques, dont il est question dans ce Travail, par transformation de la chaîne propénylique en $- CO - CH^3$, et $- CO - CO^2H$.

Les corps de ces deux séries avaient déjà été préparés, sauf l'acétone $(CH^3O)^2(CH^2O^2) \equiv C^6H - CO - CH^3$, dérivé de l'isoapiol. Je ne les ai donc que peu étudiés; cependant j'ai ajouté plusieurs faits intéressants à l'histoire de quelques-uns des acides $R - CO - CO^2H$.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXV (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-CINQ
(7e SÉRIE).

Le Gérant : Gauthier-Villars.

31206 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

